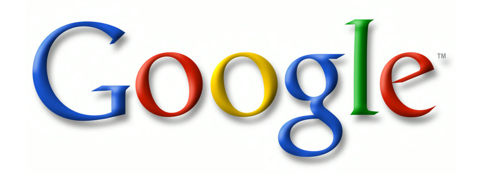
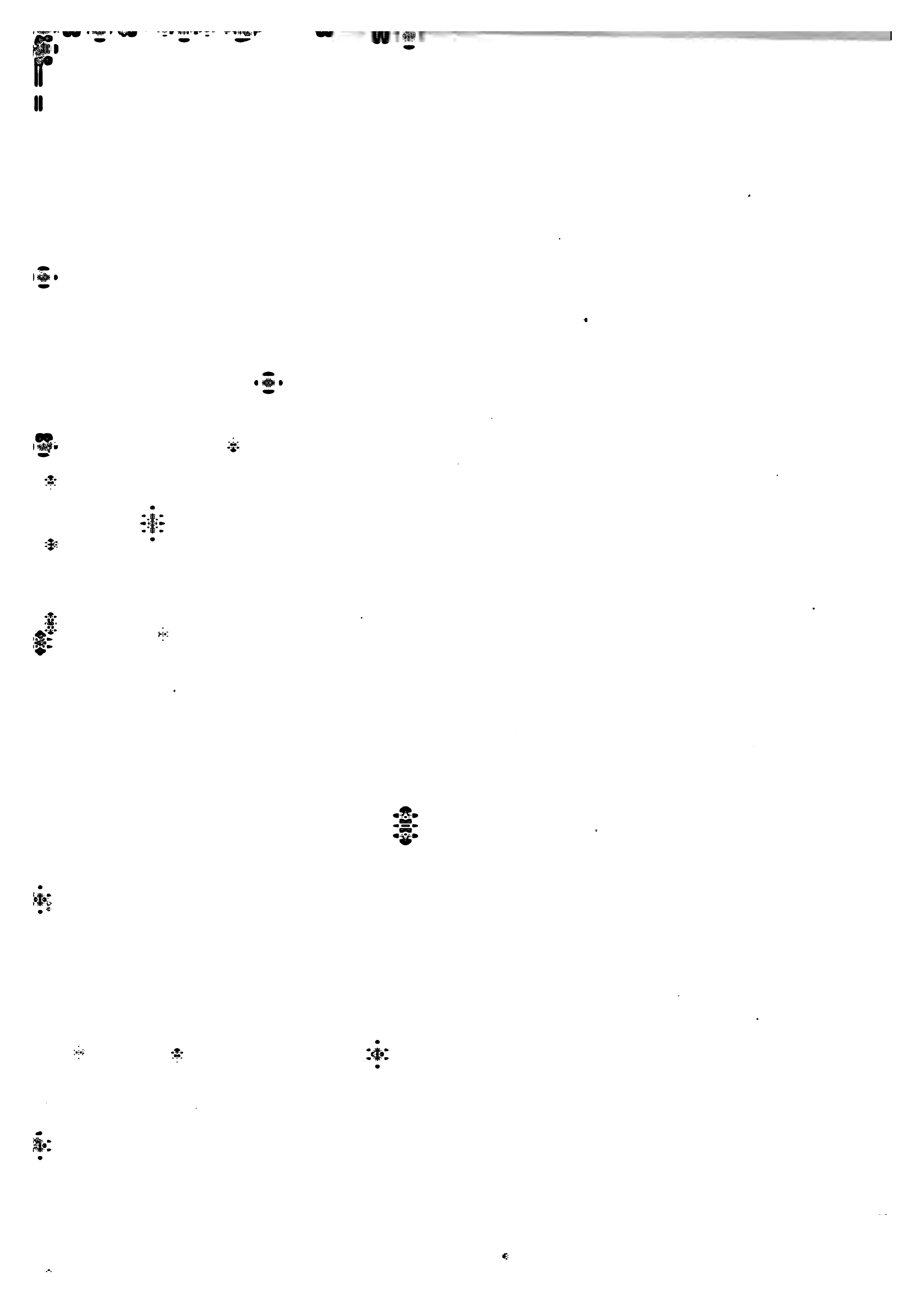



Library
ARD, M.D.,



Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **Ahrens**, Breslau; Dr. **Auerbach**, Charlottenburg; Dr. **Baur**, Berlin; Priv.-Doz. Dr. **J. v. Braun**, Göttingen; Prof. Dr. **Brauner**, Prag; Dr. **J. F. Brislee**, Liverpool; Dr. **Chilesotti**, Turin; Prof. Dr. **Cohen**, Utrecht; Dr. **H. M. Dawson**, Leeds; Prof. Dr. **Donnan**, Liverpool; Priv.-Doz. Dr. **K. Drucker**, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. **H. Großmann**, Berlin; Priv.-Doz. Dr. **Herz**, Breslau; Priv.-Doz. Dr. **Hinrichsen**, Berlin; General-Kontrolleur d. Reichsmünze Dr. **Hoitsema**, Utrecht; Priv.-Doz. Dr. **Koppel**, Berlin; Prof. Dr. **Kötz**, Göttingen; Priv.-Doz. Dr. **Ley**, Leipzig; Prof. Dr. **Lottermoser**, Dresden; Prof. Dr. **Marckwald**, Berlin; Priv.-Doz. Dr. **Julius Meyer**, Breslau; Priv.-Doz. Dr. **R. J. Meyer**, Berlin; Prof. Dr. **Miolati**, Turin; Prof. Dr. **Erich Müller**, Braunschweig; Lektor Dr. **Palmaer**, Stockholm; Priv.-Doz. Dr. **Rohland**, Stuttgart; Prof. Dr. **Rosenheim**, Berlin; Dr. **G. Rudorf**, London; Dr. **Ruß**, Wien; Priv.-Doz. Dr. **Otto Sackur**, Breslau; Priv.-Doz. Dr. **Sachs**, Breslau; Prof. Dr. **Schenck**, Aachen; **F. Wald**, Kladno; Prof. Dr. **Walden**, Riga; Prof. Dr. **J. Walker**, Dundee; Dr. **Weigert**, Berlin; Dr. **H. Wohlwill**, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg

a. o. Professor an der Universität Breslau.

Dritter Band
Erste Abteilung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1906.

Die

Elemente der dritten Gruppe

des periodischen Systems

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Dritter Band

Erste Abteilung

Mit 7 Figuren

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1906.

Inhalt.

Übersicht über die Elemente der 3. Gruppe.

B, Al, Sc, Y usw. (seltene Erden); Ga, In, Tl.

Entsprechend der Annäherung an die Mittelgruppe IV des natürlichen Systems sind die Unterschiede zwischen den Elementen der Haupt- und Nebengruppe bereits erheblich geringer als in den ersten beiden Gruppen: die Hauptgruppe III, Bor und die Erdmetalle, ist merklich weniger positiv als die Hauptgruppe II, Be, Mg, und die Alkalierdmetalle; die gegenseitige Stellung der Nebengruppen II und III, Zn, Cd, Hg gegen Ga, In, Tl ist einigermaßen schwierig abzuschätzen, jedoch scheint auch hier das Gesetz zu gelten, daß die entsprechenden Glieder der höheren Nebengruppe die stärker positiven sind, wie im einzelnen weiter unten zu besprechen.

Das wenigst positive Element der ganzen Gruppe ist jedenfalls das Bor. Es zeigt nicht nur in Kombination mit anderen Atomen, wie in den Boraten, Fluorboraten, anionische Natur, sondern vermag sogar selbständig in den Boriden und Borwasserstoff, die negative Funktion in der Verbindung zu übernehmen. In dieser Beziehung steht es in engster Analogie mit seinem rechten unteren Nachbar Silicium, da der große negativierende Schritt zur 4. Gruppe $B \rightarrow C$ durch den großen positivierenden Schritt vom 1. zum 2. Glied in letzterer Gruppe $\begin{matrix} C \\ \downarrow \\ Si \end{matrix}$ ungefähr kompensiert wird (vgl. II, 2, S. 1—2). Viel positiver ist das zweite Glied unserer Gruppe Aluminium, doch zeigt es, wie auch alle übrigen Mitglieder dieser Gruppe, noch Andeutungen negativer Funktion in den sauren Eigenschaften seines Hydroxyds.

Ob die seltenen Erdmetalle sämtlich in diese Gruppe gehören, ist mehr als zweifelhaft, z. B. ist das Cerium wohl sicher ein Angehöriger der 4. Gruppe. Ihre chemischen Ähnlichkeiten sind aber zu groß und ihre physikalischen Eigenschaften zu mangelhaft zahlenmäßig bekannt, als daß man eine willkürfreie Gliederung vornehmen könnte.

Während in der Hauptgruppe ein wichtiges Hilfsmittel der Systematik, die elektrochemische Charakterisierung durch das elektrolytische Potential, nicht anwendbar ist, da die Metalle in wässrigen Lösungen ihrer Salze keine umkehrbaren Elektroden liefern, ist dies wenigstens annäherungsweise für die Nebengruppe möglich. Danach sind Tl, In, Ga sämtlich unedler als Wasserstoff und zwar Tl um 0,32 Volt, In um 0,45 Volt, Ga schätzungsweise um 0,8 Volt.

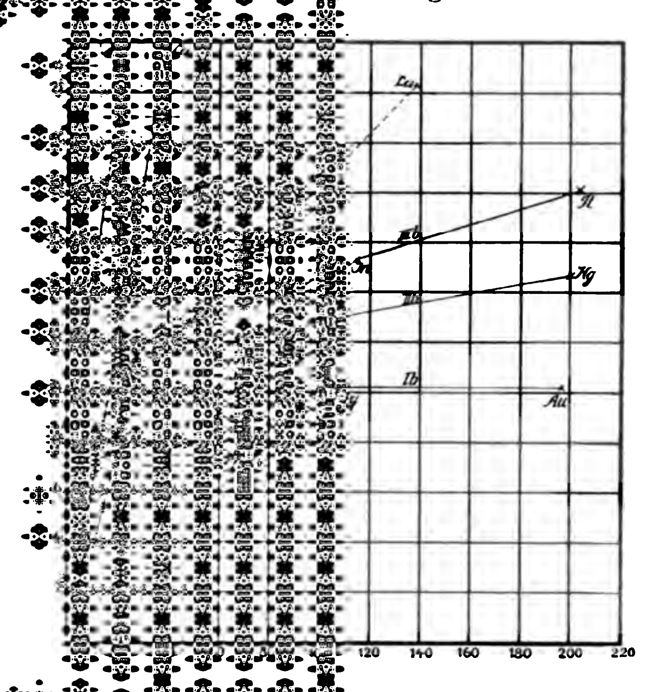
Die typische Valenz der Gruppe ist 3; eine höhere ist nirgends mit Sicherheit festgestellt, sofern man die hier mitbehandelten Elemente Ce, Nd,



…rig betrachtet; niedrigere Stufen sind … und zwar bei Ga 2 und 3, bei In …n. Unsicher sind die Verbindungen …tenz und demnach auch die ihnen ent-…

… Haupt- und Nebengruppe zeigt sich …aften mit den Elementen der Neben-… den meisten denen der Hauptgruppe … Typen der Doppelsulfate: die Neben-… Aluminium die Alaune vom Typus …rtigen Erden der Hauptgruppe dagegen … den anhydrischen Typus $K_3M^{III}(SO_4)_3$. …ischen Verhalten des Aluminiums ist …en, wonach es der Haupt- oder Neben-… …rt in der Abstufung analoger Eigen-… … zwischen Bor und den Erden, wie es …ngsreihe, das Endglied der Reihe Tl, …2 Volt unedler als Wasserstoff) dar-…

… ja mit dem chemischen und elektro-… …sammenhang stehen, für die ersten …ramm ein, während die Atomgewichte …ende Figur:



… bezeichneten Linien der Hauptgruppen …ppen beim Fortschreiten von I zu III …nt es nach dem Verlauf der Linien



nicht wohl möglich, das Aluminium aus der a-Kurve auszuscheiden und in die b-Kurve hineinzubeziehen.

Metallorganische Verbindungen finden sich bei Bor, Aluminium und Thallium; vermutlich würden sie nach Analogie mit der 2. Gruppe auch bei den anderen Gliedern Ga und In der Nebengruppe erhalten werden können.

Die nahe Verwandtschaft zwischen Haupt- und Nebengruppe tritt vor allem in der Schwerlöslichkeit der basischen dreiwertigen Hydroxyde hervor. Ihre Stärke als Basen stuft sich deutlich im Sinne der Elektroaffinität ab, bleibt aber auch bei den stärksten noch so gering, daß alle Neutralsalze dieser Elemente erheblich hydrolytisch gespalten sind.

Auch ein Anzeichen für die Abstufung der Neigung zur Wasserabspaltung (s. II, 2 S. 3) findet sich darin, daß das sehr schwach basische Thallihydroxyd besonders leicht in Oxyd übergeht. Alle basischen Hydroxyde der Gruppe lassen sich aber leicht entwässern und unterscheiden sich hierin graduell von den stärkeren Basen der 2. Gruppe im Sinne der allgemeinen Regel.

Zu einem Vergleich der Elemente auf Grund ihres thermochemischen Verhaltens oder der Löslichkeitsverhältnisse analoger Verbindungen fehlen bisher noch so gut wie alle Unterlagen.

Was die Fähigkeit zur Komplexbildung betrifft, so ist sie bei allen Mitgliedern der Gruppe in Gestalt ihrer mannigfachen Doppelsalzbildungen erkennbar. Es handelt sich aber durchweg nur um halbkomplexe Verbindungen, da die typische Kationenreaktion der Metalle im Neutralteil, nämlich die Fällbarkeit durch Hydroxylion, überall eintritt. Allerdings ist diese Reaktion wegen der Schwerlöslichkeit der Hydroxyde sehr empfindlich. Nur das dreiwertige Thallium bildet typische, stark komplexe Verbindungen mit schwachen Anionen, in denen seine Kationreaktion ausbleibt. Es bildet also auch nach diesem Kennzeichen das schwächst positive Metall der Nebengruppe. In der Hauptgruppe ist aber wahrscheinlich noch schwächer positiv oder negativer als Thallium das Bor, da es überhaupt nur Andeutungen von Kationenbildung in den Halogenverbindungen und im Borphosphat zeigt und sonst ein ausgesprochener Anionenbildner ist. Der Abfall in der Elektroaffinität ist, wie überall auch hier, zwischen den beiden Anfangsgliedern der Gruppe besonders groß. Demnach würde sich die gesamte Nebengruppe hinsichtlich der Elektroaffinität zwischen die beiden Glieder Aluminium und Bor der Hauptgruppe einreihen, und die Elektroaffinitätsfolge der ganzen Gruppe ist mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit:

$$+ \text{ Seltene Erden, Y, Sc, Al, Ga, In, Tl, B } -$$

Abegg.

Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte II.*)

Soeben erhielt ich von Professor Th. W. Richards (Cambridge, Mass.) einen Bürstenabdruck der Arbeit: A Revision of the Atomic Weight of Sodium and Chlorine by Th. W. Richards and R. C. Wells. Diese Arbeit stellt die gründlichste, gewissenhafteste und genaueste Untersuchung vor, welche je über Atomgewichte ausgeführt wurde und sie bedeutet eine neue Epoche in der allgemeinen und anorganischen Chemie. Durch Berücksichtigung der Errungenschaften der modernen physikalischen Chemie, welche Stas noch unbekannt waren, wurden besonders die fehlerbedingenden Einflüsse der Okklusion und Adsorption eliminiert. Ferner konnte durch Anwendung des verbesserten Nephelometers der Einfluß der Löslichkeit des Chlorsilbers in wässrigen Lösungen anderer Salze sehr genau bestimmt und in Rechnung gezogen werden.

Durch diese Arbeit sind die seit 40 Jahren feststehenden Fundamentalzahlen von Stas, die Atomgewichte des Chlors und des Natriums ebenso erschüttert worden, wie dies in den letzten Jahren in bezug auf das Atomgewicht des Jods durch die Arbeiten von Scott, Ladenburg, Köthner und Aeuer sowie von Baxter geschehen ist. Es erscheint sogar das Stassche Atomgewicht des Silbers, Ag = 107,93, zweifelhaft.

Ich berechnete das letztere aus den zuverlässigsten von Stas ermittelten Verhältnissen zu Ag = 107,922, während Clarke aus sämtlichen, überhaupt ermittelten Verhältnissen Ag = 107,924 berechnet. Wenn jedoch das nichtdestillierte Silber von Stas nur 0,002—0,004 Prozent Verunreinigungen enthielt, was Stas selbst findet und zugibt, so sinkt das Atomgewicht des Silbers auf Ag = 107,920.

Unter Annahme von ebenfalls Ag = 107,92 berechnet Richards das neue Atomgewicht des Chlors zu Cl = 35,470 und das des Natriums zu Na = 23,006, statt der Stasschen Werte Cl = 35,46 und Na = 23,05. Durch diese neuen Atomgewichte, besonders die von Silber und Chlor, erscheint eine Anzahl von Atomgewichten der übrigen Elemente beeinflußt.

Die Ermittelung unserer wichtigen Naturkonstanten ist in ein Stadium aktiven Schaffens und Werdens getreten, welches wir nach unseren besten Kräften berücksichtigen wollen, um das vorliegende Werk auf der Tageshöhe zu erhalten.

Unseren Berechnungen werden, beginnend mit Band III, bis auf weiteres, die folgenden fundamentalen Zahlen zur Grundlage dienen: H = 1,00762, Na = 23,006, Cl = 35,470, Br = 79,955 und J = 126,97.

*) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte (I) siehe Bd. II, S. 26.

Bor. B.

Atomgewicht des Bors, B = 11,0.

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius schloß schon zu Beginn des 2. Jahrzehnts des 19. Jahrhunderts aus der von ihm ermittelten „Sättigungskapazität" der Borsäure, daß derselben (dem Anhydrid) die Formel B_2O_3 zukommt. Später wurde statt B_2 ein durchstrichenes B geschrieben und endlich änderte sich die Formel in BO_3 (O = 8) um. Als Atomgewicht des Bors wurde beinahe stets die Zahl 11 (oder, bei O = 100 eine derselben entsprechende Zahl) angenommen, doch schrieben einige Chemiker Anhydrid BO_2. Es fehlte aber nicht an Versuchen, das Atomgewicht der abnorm kleinen Atomwärme des Bors entsprechend abzuändern.*)

Das Atomgewicht des Bors ist im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl B = 11 repräsentiert die kleinste Menge, welche sich im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner zahlreichen anorganischen und organischen flüchtigen Verbindungen befindet. — Obwohl ferner Borionen $B^{\cdots}$ nicht bekannt zu sein scheinen, so steht doch das Verhalten der Lösungen der Verbindungen des Bors als derjenigen eines dreiwertigen Elements mit dem Atomgewicht 11 im Einklange mit unserer modernen Theorie der Lösungen.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit steht dagegen das Atomgewicht des Bors nicht im Einklange, denn die Atomwärme des einfachen Körpers ist bedeutend geringer als die normale Zahl 6,4 und erreicht dieselbe selbst bei höherer Temperatur nicht, offenbar infolge davon, daß die Molekel des Bors aus einer großen Anzahl von Atomen besteht (Mendelejeff). Dasselbe gilt von den benachbarten Elementen Be und C.

3. Mit dem periodischen Gesetz steht das Atomgewicht des Bors im Einklange, denn die Eigenschaften des Bors und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 11 eines in der III. Gruppe, 2. Reihe (III—2) stehenden Elements. Da aber das Bor ein „typisches Element" (Mendelejeff) ist, so unterscheidet es sich von den übrigen Elementen der III. Gruppe am meisten, so daß es auch mit denselben nicht isomorph ist.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius. In seiner Atomgewichtstabelle aus dem Jahre 1814 findet sich eine B = 11,7 und in der aus dem Jahre 1818 eine B = 11,15 entsprechende Zahl.[2])

Im Jahre 1822 findet er[3]) in drei übereinstimmenden Versuchen, daß der kristallisierte Borax 47,10 Proz. Kristallwasser enthält. Daraus berechne ich mit den neuen Atomgewichten B = 11,08.

---

*) So nahm Kletzinsky[1]) 1865 das Atomgewicht B = 44 an und schrieb das Borsäureanhydrid BO_6 (O = 8), eine Formel, die auch Berzelius einst vorübergehend benutzte, als er den Borax noch für ein „Mittelsalz" hielt.

Im Jahre 1824 geht Berzelius[4]) vom geschmolzenen Borax aus und verwandelt ihn durch Abrauchen mit Flussäure und Schwefelsäure in Natriumsulfat. Er findet B = 11,0, also genau die noch heute angenommene Zahl.

Eine 1824 von Arfvedson[5]) ausgeführte Bestimmung ergab zu niedrige, miteinander nicht übereinstimmende Resultate.

2. Laurent[6]) ermittelte 1849 den Wassergehalt des kristallisierten Borax, indem er letzteren mit Doppelspat schmolz, und findet darin 47,15 und 47,20 Proz. Kristallwasser, woraus B = 10,85 folgt. Die Versuche sind in den Milligrammen, bei 1 g Substanz, unsicher.

3. Dumas[7]) teilt 1859 die Resultate der von Deville und Wöhler ausgeführten Versuche über die Zusammensetzung der Borhalogenide mit. Ihr Halogengehalt wurde als Silberhalogen gewogen, jedoch nur zu rein analytischen Zwecken. Dumas findet, daß sich aus zwei von diesen Analysen die der Proutschen Hypothese entsprechende Zahl B = 11 ergibt.

Ein Versuch mit aus B und HCl bereitetem BCl_3 ergab B = 11,06, ein Versuch mit aus B und Cl_2 bereitetem BCl_3 ergab B = 10,62 und die Analyse des Borbromids ergab B = 10,96. Das im ersten Versuch analysierte Borchlorid war nachweislich durch etwas Chlorsilicium verunreinigt.

4. Dobrowolsky[7a]) 1869. Der Verfasser stellt eine interessante historische Übersicht sämtlicher das Atomgewicht des Bors betreffenden Ansichten zusammen und führt zahlreiche eigene Versuche darüber an. Er führte eine Atomgewichtsbestimmung des Bors durch Ermittelung des Wassergehalts des kristallisierten Borax aus, die hier zum erstenmal zitiert wird. Verfasser findet, daß der Borax beim Erhitzen zuerst auf 100°, dann über der Berzelius- und endlich über der Devillelampe nur dann seinen Wassergehalt vollständig verliert, wenn geringe Quantitäten davon angewendet werden. In den mit kleinen Mengen ausgeführten Versuchen wurde 1) 0,138, 2) 0,283 und 3) 0,312 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ verwendet und der Wassergehalt aus dem Verlust gleich 1) 0,0651, 2) 0,1338 und 3) 0,1472 g H_2O gefunden, oder im Mittel zu 47,21 Prozent. Daraus berechne ich das Atomgewicht B = 10,86.

In den drei weiteren, mit größeren Mengen ausgeführten Versuchen wurde 4) 2,701, 5) 1,793 und 6) 3,004 g Borax verwendet und 4) 1,268, 5) 0,843 und 6) 1,402 g Wasser oder 46,94, 47,01 und 46,67 Prozent H_2O gefunden, doch war, da das Salz seinen Wassergehalt nicht vollständig verloren hatte, die geschmolzene Masse nicht homogen, sondern stellenweise blasig.

5. Einen großen Fortschritt gegenüber den bisherigen Bestimmungen, sowohl was die Reinheit des Materials, als auch die Genauigkeit der benutzten analytischen Methoden anbelangt, stellt die von Hoskyns Abrahall[8]) in den Jahren 1889—1891 ausgeführte und nach seinem Tode von Hartog und Ewan publizierte Untersuchung über das Atomgewicht des Bors vor. Alle Versuche sind auf das Vakuum reduziert.

a) Abrahall bestimmte zunächst den Wassergehalt des kristallisierten Borax, also das Verhältnis $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 10H_2O$.

Es wurden in 5 Versuchen 4,94504—12,95936 g Borax verwendet und 2,60759—6,82560 g H_2O, d. i. 47,2069—47,3504 Proz. H_2O, gefunden, im Mittel 47,2866 Proz. Daraus berechnet Abrahall: B = 10,682. Mit den neuesten Atomgewichten (s. oben) berechne ich B = 10,70.

b) Borbromid, welches Abrahall durch wiederholte Destillation und Schütteln mit Quecksilber von anwesender Bromwasserstoffsäure möglichst vollständig zu befreien versuchte, wurde durch Wasser zersetzt und die gebildete

Bromwasserstoffsäure in das Silberbromid umgewandelt. Die Lösung wurde durch eine gewogene Menge Silber — als Nitratlösung — gefällt und der geringe Überschuß von Silber oder Brom wurde durch verdünnte Bromkalium- oder Silbernitratlösung titriert. Es wurde, wegen der geringen Löslichkeit des Bromsilbers in der überstehenden Lösung, mit beiden Lösungen „hin und her" titriert und die Mitte der beiden Grenzen als Endpunkt angenommen, wie dies zuerst Brauner (1889) bei der Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs aus $TeBr_4$ getan hat.

Da das Atomgewicht des Bors im Vergleich zu denen des Silbers und des Broms sehr klein ist, so bedingt der Einfluß eines Fehlers in der Bestimmung des Verhältnisses $BBr_3 : 3 Ag = 77{,}449 : 100$ einen 23 mal größeren Fehler im Atomgewicht des Bors.

Es wurden zunächst fünf vorläufige Versuche ausgeführt, welche (bei Annahme von $Ag = 107{,}923$ und $Br = 79{,}951$), im Mittel das Verhältnis $BBr_3 : 3 Ag = 77{,}449 : 100$ und das Atomgewicht $B = 10{,}850—10{,}998$, also die Mittelzahl $B = 10{,}90$ ergaben.

In der definitiven Serie wurden 7 Versuche mit 1,65551—8,42315 g BBr_3 ausgeführt und 2,13759—10,88065 g Silber verbraucht, woraus das Verhältnis $BBr_3 : 3 Ag = 77{,}422 : 100$ folgt. (Min. = 77,414, Max. = 77,429). Daraus ergeben sich für das Atomgewicht die Zahlen $B = 10{,}792—10{,}838$, oder im Mittel $B = 10{,}817$. Abrahall bevorzugt die Zahl $B = 10{,}825$.

6. Ramsay und Aston[9]) wollen die zu niedrige, von Abrahall erhaltene Zahl durch die Anwesenheit von Bromwasserstoff in seinem Borbromid erklären.

Die Untersuchung von Ramsay und Miß Aston wurde mit großer Sorgfalt und mit möglichst gut gereinigtem Material ausgeführt.

a) Es wurde wieder, wie bei Berzelius, der Wassergehalt von kristallisiertem Borax bestimmt. Es ist zweifelhaft, ob die Angabe der Gewichte der Substanzmengen auf sieben Dezimalstellen, d. h. auf $^1/_{10000}$ eines Milligramms zur größeren Genauigkeit der Versuche beiträgt, da z. B. beim Versuch I die absolute Abweichung vom Mittel 0,058 g beträgt.

Es wurden 7 Versuche mit 4,99626—10,35816 g Borax ausgeführt und darin 2,63789—5,47844 g Wasser, oder 47,1099—47,2026 Proz. im Mittel 47,1677 Proz. Wasser gefunden. Die Verfasser berechnen daraus das Atomgewicht zu 10,85—11,04, im Mittel zu $B = 10{,}921$. Mit den neuesten Atomgewichten berechne ich $B = 10{,}94$.

b) Borax wurde entwässert, mit Salzsäure und Methylalkohol destilliert und das NaCl gewogen, Verhältnis $Na_2B_4O_7 : 2 NaCl$.

In der ersten Reihe wurde in 5 Versuchen aus 3,2344—5,2740 g $Na_2B_4O_7$ 1,8727—3,0578 g NaCl, oder 57,877—58,032 Proz., im Mittel 57,948 Proz. NaCl erhalten. Daraus berechnen die Verfasser $B = 10{,}952$, ich berechne $B = 10{,}956$. In dieser Versuchsreihe wurde das Glas sichtlich angegriffen.

In der zweiten Reihe wurde in 5 Versuchen aus 3,3188—5,3118 g $Na_2B_4O_7$ 1,9187—3,0761 g NaCl oder 57,900—57,968 Proz. im Mittel 57,930 Proz. NaCl erhalten. Daraus berechnen die Verfasser $B = 10{,}966$, ich berechne $B = 10{,}971$. Diese Versuchsreihe wurde in Kolben aus böhmischen Verbrennungsröhren ausgeführt.

c) Die Verfasser geben selbst zu, daß die Umwandlung des Borax in Chlornatrium nicht vollständig erfolgte. Deshalb ist besonders der dritten, auf der Umwandlung des in b) zweite Serie erhaltenen Natriumchlorids in

Chlorsilber wenig Gewicht beizulegen. Es wurde in 5 Versuchen das Verhältnis 100 $Na_2B_4O_7$: 70,546 AgCl (70,489—70,610) erhalten, woraus die Verfasser B = 11,003—11,091, im Mittel B = 11,052 berechnen. Daß dieser Versuchsreihe wenig Gewicht zukommt, geht daraus hervor, daß die Verfasser das Verhältnis AgCl : NaCl = 100 : 40,867 finden, während aus den neuesten Untersuchungen von Richards die Zahl 40,780 folgt, d. h. die Verfasser erhielten aus ihrem „Chlornatrium" zu wenig Chlorsilber!

7. Rimbach[10]) geht 1893 von der von Joly (1885) gemachten Erfahrung aus, daß eine Borsäurelösung gegen Methylorange neutral ist, so daß eine Boraxlösung durch eine Salzsäurelösung von bekanntem Gehalt titriert werden kann.

Reiner Borax wurde aus der gereinigten Säure und Natriumcarbonat dargestellt und mehreremal umkristallisiert. Die Salzsäure war ungefähr halbnormal. Die verbrauchte Menge derselben wurde gewogen, nachdem zuerst etwa 50 g derselben in Chlorsilber umgewandelt wurden, um ihren Gehalt genau festzustellen. Der Borax wurde so lange an der Luft liegen gelassen, bis sich sein Gewicht nicht mehr änderte.

Es wurden 9 Versuche ausgeführt, wobei 5,04713—15,32772 g Borax verwendet und 52,0897—158,1503 g Salzsäure, welche 1,84983 Proz. HCl enthielt, verbraucht wurde. Der Verfasser berechnet das Atomgewicht des Bors zu B = 10,927—10,965, im Mittel zu 10,945. Mit den neuesten Atomgewichten berechne ich unter der Annahme, daß die Stärke der Salzsäure genau ermittelt wurde, das Atomgewicht B = 11,01.

8. Armitage 1898. Der Verfasser teilte[11]) der Chemical Society seine Versuche über das Atomgewicht des Bors mit, doch wurde gegen dieselben in der Sitzung von einigen der anwesenden Chemiker und später von Leonard[12]) eingewendet, daß der Borax bei zu starkem Erhitzen Borsäure und Natron verliert und der Rückstand eine veränderliche Zusammensetzung besitzt. Die chemische Gesellschaft verweigerte die Veröffentlichung der Arbeit.

Ich ersuchte den Verfasser, mir für das vorliegende Werk die Einzelheiten seiner Versuche mitzuteilen und danke ihm dafür, daß er meinem Wunsche entsprach.

Da in diesen Versuchen ein neues Verhältnis ermittelt wird und sie deshalb andere Arbeiten über denselben Gegenstand vervollständigen, so gebe ich sie hier kurz wieder.

Der zu den Versuchen verwendete Borax wurde durch gestörte Kristallisation gereinigt (die Lösung wurde nie über 56° erwärmt), mit Alkohol und Äther gewaschen und der Äther im Vakuum verjagt. Zur Atomgewichtsbestimmung bediente sich der Verfasser zweier Methoden. Alle Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

a) Ermittelung des Wassergehalts im Borax. Gewogene Mengen wasserhaltiger Borax wurden zuerst in einem Strome gereinigter trockener Luft bei einer bis 400° allmählich steigenden Temperatur zum größten Teile entwässert und das fast völlig wasserfreie Salz durch Erhitzen über dem Bunsenbrenner auf eine Temperatur, bei der nach des Verfassers Versuchen keine Verflüchtigung des Borax stattfindet, vollständig entwässert. (Der Verlust durch Glühen von ca. 1 g Borax über dem Gebläse beträgt in 80 Minuten 0,005 g.) Es wurden 6 Versuche ausgeführt, bei denen 1,31946 bis 1,62269 g kristallisierter Borax verwendet und 0,62230—0,76542 g wasserfreier Borax erhalten wurde. Der Wassergehalt des Borax wurde im Mittel

zu 47,1475 Proz. gefunden, Minimum = 47,1224; Maximum = 47,1637. Die Differenz dieser Extreme = 0,0413 Proz. hält einen günstigen Vergleich aus mit den analogen Differenzen des Wassergehalts im Borax, welche von Abrahall (Differenz = 0,1435 Proz.) sowie von Ramsay und Aston (Differenz = 0,0927) beobachtet wurden (siehe 4. und 5.). Auch deutet der beobachtete Wassergehalt von 47,1475 Proz. (Abrahall: 47,2866 Proz.; Ramsay und Aston: 47,1677 Proz.) auf keine wahrnehmbare Verflüchtigung des Borax hin. Aus dem Verhältnis $100\,Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O : 10\,H_2O$ berechne ich das Atomgewicht B = 10,985.

b) Ermittelung der Alkalinität des wasserfreien Borax. Der wie in a) entwässerte Borax wurde gewogen, in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure von sehr genau ermitteltem Gehalt titriert. Es wurden die folgenden Data erhalten, aus denen ich den Borsäuregehalt und das Atomgewicht des Bors berechnet habe:

$Na_2B_4O_7$ g	Äquivalent in SO_4 g	B_2O_3 g	Atomgew. B =
1,94033	0,924615	1,34344	10,893
1,56303	0,743413	0,08312	10,988
		Mittel:	10,940

Es ist zu bedauern, daß nach dieser Methode, der ein bisher noch nicht bestimmtes Verhältnis zugrunde liegt, nur zwei nicht besonders gut übereinstimmende Versuche ausgeführt wurden.

9. Die letzte Arbeit über diesen Gegenstand ist die im Jahre 1899 von Gautier[13]) veröffentlichte. Zu dieser mühevollen Untersuchung wurden vier verschiedene Borverbindungen als Grundlage verwendet und die Gewichte der Substanzen sind auf das Vakuum reduziert. Der Verfasser berechnete die Resultate mit den internationalen Atomgewichten.

a) Borsulfid, B_2S_3, wurde mit Natronlauge zersetzt, die Lösung mit Bromwasser oxydiert und der Schwefel als Bariumsulfat gewogen. In vier Versuchen wurde 0,2637—0,3380 g B_2S_3 verwendet und 1,5614—2,0004 g $BaSO_4$ erhalten. Das Atomgewicht schwankt zwischen B = 11,000—11,081 und beträgt im Mittel B = 11,041.

b) Borcarbid, B_6C, wurde im Chlorstrome von Bor befreit, die zurückbleibende Kohle wurde gewogen und dann verbrannt und das CO_2 wieder gewogen. Das Atomgewicht wurde aus dem Verhältnis $B_6C : CO_2$ berechnet. In 2 Versuchen wurde 0,2686 und 0,3268 g B_6C eingewogen, und daraus 0,0429 und 0,0512 g C, sowie 0,1515 und 0,1844 g CO_2 erhalten. Daraus folgt B = 11,001 und 10,994, oder im Mittel B = 10,997.

c) Bortribromid wurde mit Wasser zersetzt, wobei eine zu heftige, von Explosionen begleitete Einwirkung vermieden wurde und der gebildete Bromwasserstoff wurde als Bromsilber gewogen. Zu jeder der beiden Versuchsreihen diente ein Präparat von einer besonderen Darstellung.

α) In 5 Versuchen wurde aus 3,1130—4,2074 g BBr_3 6,994—9,452 g $AgBr_3$ erhalten, woraus sich das Atomgewicht zu B = 10,981—11,043, im Mittel zu B = 11,018 ergibt.

β) In vier weiteren Versuchen wurde aus 3,1711—4,0295 g BBr_3 7,124 bis 9,052 g AgBr erhalten, woraus B = 11,003 – 11,037, also im Mittel B = 11,025.

Es ist zu bedauern, daß der Verfasser die Wägung des Bromsilbers nicht wenigstens auf Zehntelmilligramme genau ausführte, sondern sich mit der Bestimmung von Milligrammen begnügte. Denn bei den benutzten BBr_3-Mengen bedingt eine Unsicherheit von + 0,001 g im Gewicht des AgBr eine Un-

sicherheit von 0,028 im Atomgewicht, d. h. es ist unsicher, ob das Atomgewicht höher ist, als B = 11,0!

δ) In derselben Weise wurde das Bortrichlorid analysiert und das Verhältnis $BCl_3 : 3\,AgCl$ bestimmt. In 6 Versuchen wurden 2,2015—3,4489 g betragende Mengen von BCl_3 eingewogen und 8,070—12,640 g betragende Mengen von AgCl erhalten, woraus B = 10,987 – 11,043, im Mittel B = 11,011.

Dieses Resultat ist aus zwei Gründen unsicher. Würde erstens, z. B. bei der größten eingewogenen Menge von 3,4489 g BCl_3 und 12,640 g AgCl, der Verlust an letzterem, infolge seiner Löslichkeit, nur 0,001 betragen haben, so würde sich ein um 0,01 kleineres Atomgewicht ergeben haben, also im Durchschnitt eine von 11,00 nicht abweichende Zahl. Zweitens erhält man mit den neuesten Atomgewichten des Silbers und des Chlors (s. Allgemeine Bemerkungen II) eine um 0,060 niedrigere Zahl, also statt B = 11,011 (Gautier) berechne ich die Mittelzahl B = 10,951 ± 0,01.

Gautier nimmt zwar als Mittel seiner Analysen der Borhalogene die Zahl B = 11,016 an, doch erscheint es aus meinen obigen Darlegungen unsicher, ob das Atomgewicht des Bors nicht kleiner ist als B = 11,0.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. B =
Berzelius	1822	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 10H_2O$	11,08
	1824	$Na_2B_4O_7 : Na_2SO_4$	11,0
Laurent	1849	$Na_2B_4O_7 . 10H_2O : 10H_2O$	10,85
Deville und	1859	$BCl_3 : 3AgCl$	11,06
Wöhler (Dumas)		dto.	10,62
		$BBr_3 : 3AgBr$	10,96
Dobrowolsky	1869	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 10H_2O$	10,87
Hoskyns Abrahall	1892	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 10H_2O$	10,70
		$BBr_3 : 3Ag$ vorläufig	10,90
		dto. definitiv	10,82
Ramsay und	1893	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 10H_2O$	10,94
Aston		$Na_2B_4O_7 : 2NaCl$	10,96
		dto. bessere Resultate	10,97
		$Na_2B_4O_7 : 2NaCl : 2AgCl$	11,05
Rimbach	1893	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 2HCl$	11,01
Armitage	1898	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O : 10H_2O$	10,99
		$Na_2B_4O_7 : H_2SO_4$	10,94
Gautier	1899	$B_2S_3 : 3BaSO_4$	11,04
		$B_6C : C : CO_2$	11,00
		$BBr_3 : 3AgBr$	11,02
		dto.	11,03
		$BCl_3 : 3AgCl$ (Cl = 35,473)	10,95

Kritische Bemerkungen.

Der altehrwürdige Borax, im kristallisierten Zustande, diente über 70 Jahre lang als Grundlage zur Atomgewichtsbestimmung des Bors, doch ist seine Anwendung theoretisch nicht einwandsfrei, denn, ist der Dampfdruck seines Kristallwassers größer als der der Atmosphäre, in welcher er trocknet, so wird er teilweise verwittern und das Atomgewicht des Bors wird größer gefunden, in einer feuchteren Atmosphäre kann sich dagegen auf seiner Oberfläche

atmosphärische Feuchtigkeit kondensieren und das Atomgewicht wird sich etwas kleiner ergeben. Denselben Einfluß äußern kaum vermeidliche Einschlüsse der Mutterlauge. (Vgl. darüber auch Richards.) Es wäre sehr schwer, die Differenz zwischen den Resultaten von Abrahall (sein Borax enthielt 47,286 Proz. H_2O) und denen von Ramsay und Aston (ihr Borax enthielt 47,168 Proz. H_2O) durch bloße Versuchsfehler zu erklären. Alle auf den Borax begründeten Zahlen sind als mehr oder weniger annähernd genau zu betrachten, da die zuverlässigsten derselben zwischen B = 10,70 bis 11,01 variieren. Bessere Resultate verspricht die Titration des wasserfreien Borax.

Bei den Borhalogeniden, vorausgesetzt, daß sie frei sind von Halogenwasserstoff, bedingt ein geringer Fehler in der Bestimmung des Halogengehalts, besonders desjenigen des Broms, einen großen Fehler in der Bestimmung des sehr kleinen Atomgewichts des Bors und es ist nur zu bedauern, daß Gautier bei seinen Bestimmungen des Halogengehalts nicht dieselbe Genauigkeit anstrebte, wie Richards bei seinen mustergültigen Atomgewichtsbestimmungen und besonders das sehr genau zu bestimmende Verhältnis $BBr_3 : 3Ag$ nicht ermittelte.

Wir wissen heute, 1905, über das Atomgewicht des Bors nicht viel mehr, als man darüber im Jahre 1824 wußte, d. h. daß es B = 11,0 beträgt, ja, wir können nicht einmal mit voller Bestimmtheit sagen, ob es größer ist als 11 oder kleiner, und nur durch Abrunden erhalten wir die erste Dezimalstelle annähernd genau, etwa auf 1 Proz. des ganzen Wertes.

Das Atomgewicht des Bors nehmen wir, in Übereinstimmung mit der internationalen Atomgewichtskommission zu

B = 11,0 (II—III) an

mit einer Unsicherheit von mehreren Einheiten in der zweiten Dezimalstelle.

---

1) Kletzinsky, Mitteilungen aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie, Wien 1865, S. 10.
2) Berzelius. Vgl. z. B. Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen.
3) Berzelius. Öfvers. Ak. Förh. 1822, Pogg. Ann. **2**, 129 und **8**, 19.
4) Berzelius, siehe 3).
5) Arfvedson, siehe 3).
6) Laurent, Compt. rend. **29**, 5.
7) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 180.
7a) Dobrowolsky, Materialien zur Chemie des Bors. I. Über das Atomgewicht des Bors. Kiew 1869. 60 Seiten, In russischer Sprache.
8) Hoskyns Abrahall, Journ. Chem. Soc. 1892, 650—666.
9) Ramsay und Aston, Journ. Chem. Soc. 1893, 211—217.
10) Rimbach, Berichte **26**, 164—171, (1893).
11) Armitage, Proc. Chem. Soc. 1878; Chem. News **77**, 78.
12) Leonard, Chem. News **77**, 104.
13) Gautier, Ann. chim. phys. (7) **18**, 352.

Brauner.

Bor und seine Verbindungen.

Historisches. Die erste Borverbindung, die erwähnt wird, ist der Borax, der schon Geber bekannt gewesen ist. Die Borsäure wurde 1702 von Homberg daraus dargestellt, und Baron erkannte 1747, daß Borax aus Borsäure und Natron besteht. Das Bor wurde 1808 von Gay-Lussac und Thénard[1]) durch Reduktion der wasserfreien Säure mittels Kalium im amorphen Zustande dargestellt. Nur wenig später wurde es von H. Davy[2]) durch Elektrolyse von Borsäure und von Berzelius[3]) aus Borfluorkalium und Kalium erhalten. Im kristallisierten Zustande gewannen es 1856 Wöhler und Sainte-Claire Deville[4]) durch Glühen des amorphen Bors mit Aluminium in einem mit Kohle gefüllten Tiegel. Rein erhielt es erst Moissan[5]) 1895.

Vorkommen. Das Bor kommt frei nicht vor, sondern nur in Sauerstoffverbindungen. Die Borsäure findet sich frei in vulkanischen Gegenden, wo sie mit Wasserdämpfen aus dem Innern der Erde emporgeschleudert wird und auskristallisiert, z. B. im Krater der liparischen Insel Volcano. Ebenso entströmen in einigen Gegenden Toscanas borsäurehaltige Wasserdämpfe (Lagunen der Maremmen von Toscana), aus denen allmählich die freie Säure auskristallisiert, wie besonders bei Sasso (bei Siena) zu beobachten ist, so daß die natürliche Borsäure den Namen Sassolin erhalten hat. Sehr geringe Mengen kommen auch im Meerwasser und vielen Mineralwässern vor. Ebenso sind geringe Quantitäten in den Obst- und Beerenfrüchten, im Hopfen (und Bier), in verschiedenen Weinsorten und anderen Pflanzen häufig nachgewiesen worden. Der tierische Körper scheint Borsäure nicht zu assimilieren.[6]) Filhol[7]) wies Spuren in einem Feldspat der Pyrenäen, im Pegmatit von Aveyron, sowie auch in roher Pottasche nach.

Die wichtigsten natürlichen Borate sind: Hambergit $BO_3Be(Be \cdot OH)$, Pinakiolith $MnO_2 \cdot BO_2 \cdot (Mg, Mn)_2O$, Ludwigit $FeO_2 \cdot BO_2 \cdot Mg_2O$, Sussexit $BO_2[(Mn, Mg, Zn)OH]$, Boromagnesit $4BO_2 \cdot MgOH \cdot Mg(OH)_2$, Jeremejewit BO_3Al, Rhodizit $[BO_2]_3 \cdot (AlO)_2K$, Boracit $B_{16}O_{30}Cl_2Mg_7$, Pinnoit $[BO_2]_2Mg \cdot 3H_2O$, Lagonit $[BO_2]_3Fe \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, Ascharit $3B_2O_5Mg_2 \cdot 2H_2O$, Borax (Tinkal) $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$, Borocalcit $B_4O_7Ca \cdot 4H_2O$, Boronatrocalcit (Ulexit) $B_5O_9CaNa \cdot 6H_2O$. Pandermit $B_6O_{11}Ca_2 \cdot 3H_2O$, Colemanit, $B_6O_{11}Ca_2 \cdot 5H_2O$, Franklandit $B_6O_{11}CaNa_2 \cdot 7H_2O$, Hydroboracit $B_6O_{11}CaMg \cdot 6H_2O$, Larderellit $B_8O_{13}(NH_4)_2 \cdot 4H_2O$, Kaliborit $B_{11}O_{20}Mg_2KH_2 \cdot 6H_2O$, Sulfoborit $4BO_3MgH \cdot 2MgSO_4 \cdot 7H_2O$.[8]) Ferner sind die Silicate: Axinit, Danburit, Datolith und Turmalin borhaltig. Einige der Formeln der oben angegebenen Borate (z. B. des Pinakioliths oder Boromagnesits) sind

chemisch so wenig durchsichtig, daß man an eine Nichtberücksichtigung der Differenz zwischen neuen und alten Atomgewichtszahlen denken oder an der Individualität der analysierten Körper zweifeln muß.

Charakteristik des Bors. Das Bor ist erst ganz kürzlich in reinem Zustande dargestellt worden, so daß besonders die älteren Angaben über seine Eigenschaften nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen sind. Das Element scheint in einer amorphen und mindestens einer kristallisierten Modifikation vorzukommen, von denen vor allem die erstere genauer untersucht ist. Das Bor fungiert fast ausschließlich als dreiwertiges Element; erst in neuerer Zeit sind — hauptsächlich organische — Verbindungen bekannt geworden, in denen es als fünfwertig angesehen werden kann.[9] Zum Sauerstoff zeigt es eine große Verwandtschaft und bildet ausschließlich das beständige Oxyd B_2O_3; dieses bildet sich sogar aus manchen Borverbindungen durch Einwirkung von Wasser. Der Grund für die Tatsache, daß es erst 1895 gelang, reines Bor herzustellen, muß in der großen Verwandtschaft gesehen werden, durch die es sich mit den Elementen verbindet, die bei seiner Herstellung mit ihm in Berührung kommen. Im allgemeinen vereinigt sich das Bor leichter mit den Metalloiden als mit den Metallen zu binären Verbindungen[10] und dokumentirt dadurch vorwiegend positiven Charakter. Das Bor selbst ist nur in sehr geringem Maße zur Ionenbildung befähigt; doch macht die Verbindung BPO_4 die Existenz des sehr schwachen Kations $B^{\cdots}$ wahrscheinlich. Zahlreich dagegen sind die komplexen Anionen, die aus Bor durch Anlagerung an andere Molekeln oder Ionen entstehen. Das Bor steht im periodischen Systeme in der ersten Horizontalreihe an dritter Stelle von links zwischen Beryllium und Kohlenstoff und zeigt Ähnlichkeiten sowohl mit Aluminium in derselben Vertikalen als auch mit den Elementen in der nächsten Vertikalreihe, und zwar tritt diese Verwandtschaft, wie in den meisten Fällen, nicht mit dem in derselben Horizontalen stehenden Kohlenstoff, sondern mit dem eine Reihe tiefer stehenden Silicium am deutlichsten hervor. Wie dieses ist es zur Bildung einer sehr beständigen Sauerstoffverbindung befähigt, von der sich zahlreiche „kondensierte" Säuren ableiten. In seinen Halogenverbindungen steht es zwischen den typisch salzartigen Berylliumverbindungen und den rein indifferenten Kohlenstoffhaloiden. Seine Stickstoffverbindung ist dem Cyan nicht unähnlich.

Affinität des Bors zu anderen Elementen. Bisher sind nur die Bildungswärmen weniger Borverbindungen gemessen worden. Ihre Werte haben nur Anspruch auf geringe Genauigkeit, da die Messungen aus älterer Zeit stammen und noch nicht mit reinem Bor ausgeführt sind. Die Bildungswärmen geben zwar kein exaktes Maß für die gegenseitige Affinität der Komponenten, sind aber, wie meist, zu einer Orientierung über die Affinitätsabstufungen geeignet. Folgende Zusammenstellung gibt leicht einen Überblick:

Äquivalent-Bildungswärmen einiger Bor-Verbindungen.

$B^1/_3$,	F	=	78,3 cal	(BF_3 Gas)
„	$O^1/_2$	=	45,4 „	(B_2O_3 fest)
„	Cl	=	31,1 „	(BCl_3 flüss.)
„	Br	=	14,4 „	(BBr_3 flüss.)
„	$S^1/_2$	=	13,8 „	(B_2S_3 fest)

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, ist die Tendenz des Sauerstoffs, mit Bor in Verbindung zu treten, nächst der des Fluors am größten, was mit der Stabilität von B_2O_3 gegenüber anderen Elementen in Einklang steht. Die Affinität

der anderen Haloide ist weit kleiner. Daher ist es nicht möglich, durch bloße Einwirkung dieser Halogene das Oxyd in die Halogenverbindung überzuführen, sondern es muß gleichzeitig ein starkes Reduktionsmittel, Kohlenstoff, zugegen sein. In seiner starken Affinität zum Sauerstoff zeigt sich das Bor dem Aluminium verwandt, dessen Oxyd-Bildungswärme ($^1/_6$ Al_2O_3) sogar 63,4 cal beträgt. — Aber auch die Affinität zum Chlor muß noch eine recht starke sein, da sich BCl_3 aus B und HCl unter merklicher Wärmeentwicklung und Verdrängung von Wasserstoff bildet. Auch wirkt Na auf BCl_3 gar nicht ein, ebensowenig Zinkstaub oder Schwefel unter 200°. — Ebenso ist die Affinität von Schwefel zum Bor größer als die von Schwefel zu Wasserstoff, da sich B_2S_3 aus Bor und H_2S bildet. Andrerseits aber bildet B_2S_3 mit Wasser Borsäure und Schwefelwasserstoff, da hier wieder die Tendenz zur Sauerstoffbindung in Geltung tritt. Die Bildungswärme des überaus unbeständigen Jodids ist nicht gemessen worden.

Darstellung des amorphen Bors. 1) Man mischt 10 Teile gepulverte, geschmolzene Borsäure mit 6 Teilen Natrium in einem bis zum starken Glühen erhitzten gußeisernen Tiegel, schüttet schnell 4 bis 5 Teile schwach geglühtes Kochsalz hinzu und bedeckt den Tiegel. Wenn die Reaktion, die zuerst sehr heftig beginnt, vorüber ist, rührt man den flüssigen Tiegelinhalt mit einem Eisenstabe gut um und gießt die glühende Masse in salzsäurehaltiges Wasser. Die Salze und überschüssige Borsäure lösen sich leicht auf; das amorphe Bor wird abfiltriert, zuerst mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser gewaschen und auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, da es sich in diesem unreinen Zustande in der Wärme leicht entzündet. 2) Ebenso werden auch Borate leicht durch Natrium unter Bildung von Bor reduziert, was zur Analyse der Borate dienen kann.[11]) 3) Man zersetzt Borchlorid bei Rotglühhitze durch Wasserstoff.[12]) 4) Man zerlegt Fluorboralkali mit Magnesium[4,13]) oder mit Alkalimetall.[3]) 5) Man mischt entwässerten Borax mit amorphem Phosphor und wäscht, nachdem man einige Zeit bis zum Schmelzen des Borax erhitzt hat, mit Wasser aus.[14]) 6) Man läßt Borfluorid auf erhitztes Kalium einwirken.[8,15]) 7) Man glüht eine Mischung von gleichen Teilen gepulverter glasiger Borsäure und Kalium.[1]) 8) Man reduziert Borsäure oder entwässerten Borax mit Magnesium.[16]) Benutzt man hierbei die Vorsicht, geringere als die theoretisch berechneten Mengen Magnesium zu verwenden, so erhält man ein Bor von 94 bis 95 Proz.[17]), das nach nochmaliger Behandlung mit Magnesium bis 98,3prozentig sein kann. Durch Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre gelingt es sogar bei dieser Methode, Bor von 99,6 Proz. zu gewinnen.[18])

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax scheidet sich an der Kathode Natrium und mit ihm Bor ab.[19]) Auch dies darf als Anzeichen für die Existenz von Bor-Kationen aufgefaßt werden. In einem aus feuerfesten Steinen gebildeten Ofen wird durch ein Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle der elektrische Strom geleitet, wodurch die Reduktion zu Bor erfolgt.[20]) Nach Moissan[17]) geben diese Methoden keine guten Resultate.

Als technische Darstellungsmethode empfiehlt Warren[20a]) die Einwirkung von Natrium auf eine Schmelze von Bortrioxyd und Magnesiumnatriumchlorid. Eine technische elektrolytische Gewinnungsmethode haben sich Lyons und Broadrill patentieren lassen.[20b]) Borate werden in schmelzflüssigem Bade mit einer Kohlenanode elektrolysiert, so daß eine beträchtliche Erhitzung entsteht, durch die das an der Anode sich abscheidende B_2O_3 zu Bor reduziert wird.

Eigenschaften des amorphen Bors. Das amorphe Bor ist ein braunschwarzes bis hellbraunes Pulver, das geruch- und geschmacklos ist. Es ist weich und haftend, so daß es abfärbt, und läßt sich unter starkem Druck zusammenpressen. Borsäure und Borax werden beim Schmelzen damit dunkelbräunlich, ähnlich wie Rauchquarz gefärbt. Das Bor leitet die Elektrizität nur sehr wenig. Nach älteren Angaben von Despretz[20c]), die sich auf unreines Bor beziehen, ist es zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsenelementen leicht schmelzbar; nach den Untersuchungen von Moissan ist das reinste Bor aber auch bei der Temperatur des elektrischen Bogens nicht schmelzbar.[21]) Im elektrischen Bogen wird das Bor rot und umgibt sich mit einer grünen Aureole. Es verflüchtigt sich dann, ohne zu schmelzen. Die Kohlenspitzen sind mit einem Kohlenstoffborid bedeckt.[22]) Das spezifische Gewicht beträgt nach Moissan 2,45. Ältere Autoren hatten bei unreinem Bor die Beobachtung gemacht, daß es beim Erwärmen im luftleeren Raume oder in indifferenten Gasen seine Dichtigkeit stetig erhöht, was Moissan für reines Bor beim Erhitzen in Wasserstoff auf 1500° bestätigt.[21])

Die spez. Wärme ist nach älteren Autoren im Mittel 0,25. Moissan und Gautier[26]) geben bei 100° die spez. Wärme zu 0,3066 an; daraus folgt die Atomwärme 3,4. Das Bor folgt demnach weder bei dieser noch bei gewöhnlicher Temperatur dem Gesetz von Dulong und Petit. Dagegen zeigt sich, daß die spezifische Wärme mit steigender Temperatur wächst; so fanden Moissan und Gautier die spezifische Wärme bei 192,3° zu 0,3407 und bei 234,3° zu 0,3573. Aus diesen Angaben berechneten sie durch Extrapolieren, daß bei 400° die Atomwärme des Bors 6,4 beträgt. Das Spektrum des ganz reinen Bors scheint noch nicht untersucht zu sein. Nach Hartley[27]) zeigt das Emissionsspektrum die Linien 2496,2; 2497; 3450,1.[28]) Die Atomrefraktion des Bors ist in verschiedenen Verbindungen ziemlich konstant.[29])

Das unreine Bor scheint in reinem Wasser, aber nicht in salz- oder säurehaltigem, sowie in Alkohol und Äther etwas löslich zu sein, was nach Reinitzer[23]) auf die Bildung eines festen Borwasserstoffs zurückzuführen ist. Reines Bor entzündet sich bei 700° an der Luft (Moissan) und verbrennt im Sauerstoff mit sehr glänzendem Lichte und grüner Flamme unter Funkensprühen, in der Luft mit rötlicher. Die Verbrennung geht nur oberflächlich vor sich, da die inneren Teile durch einen Bezug von glasiger Borsäure geschützt werden. Unreines Bor, besonders im flockigen Zustande, entzündet sich schon bei geringer Temperaturerhöhung an der Luft und ist auch im dichteren Zustande leicht oxydierbar. In Wasserstoff auf 200° erhitztes und wieder erkaltetes Bor hat sein Aussehen nicht verändert, entzündet sich aber an der Luft, indem sich Borsäure und viel Wasser bildet. Dies deutet darauf, daß die Bildung eines Borwasserstoffs stattgefunden hat.

Das Bor verbindet sich nach Moissan mit Chlor bei 410° und mit Brom bei 700° unter Erglühen, häufig ohne äußere Erwärmung zu erfordern. Mit Schwefel tritt es bei 610°, mit Selen bei höherer Temperatur, mit Tellur gar nicht in Reaktion. Mit Stickstoff vereinigt es sich bei 900° langsam, bei 1230° schneller zu Borstickstoff, weshalb dieser stets beim Verbrennen von Bor in Luft in geringer Menge entsteht. In Stickoxyd verbrennt es nahe der Glühtemperatur zu Borsäure und Borstickstoff, dagegen sind Stickoxydul (Wöhler und Deville) und Stickstoffdioxyd (Moissan) ohne Einwirkung,

was darauf hindeutet, daß die zweifellos starke Affinität des Bors zum Sauerstoff infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit mit den Stickoxyden erst bei höherer Temperatur durch Beschleunigung der letzteren zur Geltung kommt. Wasserdampf wird erst bei Rotglut durch Bor zerlegt, indem Borsäure entsteht und Wasserstoff frei wird. Schwefelsäure gibt bei 250° Schwefeldioxyd und Schwefel, Phosphorsäure bei 800° Phosphor. Auch Kohlenoxyd und Siliciumdioxyd werden bei hoher Temperatur reduziert. Zirkon- und Thorerde werden im elektrischen Ofen durch Bor zum Teil unter Bildung von Boriden zerlegt.[31a]) Schwefelwasserstoff, Chlor- und Fluorwasserstoff werden in der Glühhitze unter Bildung von Schwefel- resp. Chlor- und Fluorbor zersetzt; mit Ammoniak entsteht Borstickstoff. Bor läßt sich oxydieren durch Salpetersäure, Königswasser und konzentrierte Schwefelsäure. Bei 400° wird es von geschmolzenem Salpeter noch nicht merklich oxydiert. Der Sauerstoff einiger Schwermetalloxyde wirkt oxydierend, wobei bei einem Überschuß derselben der unzerlegte Teil mit der gebildeten Borsäure Borate bildet. Ein Gemisch von Aluminiumoxyd mit Bor wird bei Dunkelrotglut durch Chlor, Brom oder Jod in Aluminiumhaloid und Bortrioxyd zerlegt; mit Schwefelwasserstoff gibt das Gemisch kristallisiertes B_2S_3.[30]) Beim Schmelzen mit Kali wird das Bor unter Wasserstoffentwicklung oxydiert, mit kohlensauren Alkalien und ebenso beim Glühen[31]) im Kohlensäurestrome unter Abscheidung von Kohle (Berzelius). Einige Metallsalze und -sulfide werden von amorphem Bor reduziert: Chlorsilber und Chlorblei werden beim Zusammenschmelzen mit Bor unter Entwicklung von Borchlorid in Metall übergeführt; aus wässrigen Lösungen von Goldchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorid und Silbernitrat wird durch Bor das Metall abgeschieden; aus Bleiglanz wird Schwefelbor und Blei gebildet.

Darstellung des kristallisierten Bors. 1) Man drückt in einen hessischen Tiegel amorphes Bor fest ein, bohrt in dasselbe ein Loch und legt eine Stange Aluminium hinein. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen und in einen größeren, unter Ausfüllung des Zwischenraumes mit geglühtem Kohlepulver, gestellt. Hierauf erhitzt man 1—1½ Stunden auf „Nickelschmelzhitze", ca. 1500°. Nach dem Erkalten wird das Aluminium gelöst, wobei sich die Borkristalle am Boden niedersetzen. Diese Borkristalle enthalten stets Kristalle von Boraluminium, die durch Schlämmen abgesondert werden können.[4]) Oder 2) es werden 8 Teile Aluminium mit 10 Teilen geschmolzener Borsäure in einem Tiegel aus Gaskohle, der, umgeben von Kohlepulver, in einem Graphittiegel steht, 5 Stunden lang bei Nickelschmelzhitze geglüht. Es zeigt sich nach dem Erkalten eine glasige Schicht von Borsäure und Tonerde und eine blasige, graue, metallische von Aluminium, das von Borkristallen besetzt und durchdrungen ist. Aus der letzteren Schicht werden das Aluminium durch heiße, mittelstarke Natronlauge, das Eisen durch kochende Salzsäure, und Spuren von Silicium durch ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure entfernt. Das übrigbleibende Bor ist stets durch Tonerdeblättchen verunreinigt, die mechanisch ausgelesen werden müssen. Sollte dies nicht vollständig gelingen, so muß das Gemisch mit glasiger Phosphorsäure geschmolzen werden, wodurch lösliches Aluminiumphosphat entsteht, während die Borkristalle zurückbleiben.[4, 31b]) 3) Eine Modifikation dieser Methode besteht darin, Aluminium mit einem großen Überschuß von Borsäure so stark zu glühen, bis diese sich rasch verflüchtigt. Aus dem Rückstand werden die Verunreinigungen wie oben entfernt, worauf Borkristalle zurückbleiben.[4])

4) Im hessischen Tiegel werden 2 Teile geschmolzener und gepulverter Borax mit 1 Teil Magnesium geschmolzen. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Die aus Bor, Borstickstoff und Magnesiumverbindungen bestehende Masse liefert nach dem nochmaligen Schmelzen mit Magnesium im Kohletiegel graphitartiges, in sechsseitigen Tafeln kristallisiertes Bor.[32]) 5) Eine technische Methode zur Gewinnung von kristallinischem Bor hat sich Kühn[33]) patentieren lassen. Borverbindungen werden mit Schwefel und Aluminium gemengt und durch eine geeignete Zündpille entzündet. Die Mischung brennt, und in dem gebildeten Schwefelaluminium findet sich Bor eingelagert. Durch H_2O entsteht H_2S, Aluminiumhydroxyd scheidet sich ab und das kristallinische Bor bleibt zurück.

Eigenschaften des kristallisierten Bors. Das kristallisierte Bor ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden, sondern enthält immer Kohlenstoff und meist Aluminium. Infolgedessen ist die hier angenommene Existenz von drei Modifikationen keineswegs sicher, ebenso wie auch die Angaben über ihre Eigenschaften nur bedingt richtig sind.

a) Es bildet metallglänzende Blätter, die schwarz und undurchsichtig, in dünnen Schichten dunkelrot durchscheinend sind. Sie zeigen deutlichen Blätterdurchgang, sind sehr spaltbar, daher sehr zerbrechlich, aber nur wenig weicher wie Diamant. Das spezifische Gewicht auf Wasser von 17,2° bezogen, beträgt nach Hampe[34]) 2,5345. Die spezifische Wärme ist nach Kopp 0,225, nach Regnault[34a]) 0,262 und nach Mixter und Dana[35b]) 0,2518, die Atomwärme demnach 2,5 bis 2,9, für das Gesetz von Dulong und Petit also zu klein. Wöhler und Deville bestimmten die Kristalle als tetragonal, Groddeck[35]) als monosymmetrisch. Das kristallinische Bor ist nur schwer oxydierbar; beim Glühen an der Luft, selbst bis zur „Iridiumschmelzhitze", über 2000°, wurde keine Oxydation bemerkt, höchstens laufen die Kristalle etwas stahlblau an; durch Erhitzen in Sauerstoff findet bei sehr hohen Temperaturen eine oberflächliche Oxydation statt. In Chlorgas geglüht bildet das Bor Borchlorid, z. T. unter heftiger Feuererscheinung. Kalilauge und Salzsäure greifen es nicht an, kochende konzentrierte Schwefelsäure nur bei längerer Einwirkung. Heiße, konzentrierte Salpetersäure löst es allmählich.[34]) Kaliumbisulfat und Phosphorsäure wandeln es bei starker Rotglut in Borsäure um. Geschmolzenes Kaliumhydroxyd oder Bleichromat oxydieren es unter Feuererscheinung, während geschmolzener Salpeter es nicht angreift. Nach Wöhler und Deville enthalten diese Borkristalle 2,4 Proz. C neben 97,6 Proz. B. Hampe[34]) konnte keinen Kohlenstoff darin nachweisen, wohl aber 17 Proz. Al, weshalb er diese Kristalle als eine Verbindung AlB_{12} ansah. Joly[36]) ist im Gegensatz hierzu der Meinung, daß Hampe bei zu niedrigen Temperaturen gearbeitet hat, und daß aus Hampes Kristallen erst die eigentlichen Borkristalle durch Kochen mit Salpetersäure gewonnen werden können.

b) Das Bor bildet farblose, durchsichtige Kristalle, die zu langen gezackten Prismen aneinander gereiht sind, oder kleine achtseitige Prismen, die an den Enden durch Oktaeder begrenzt sind. Diese Kristalle (Bordiamanten) sind diamantglänzend, aber etwas weicher als die erste Modifikation. Die Kristalle sind doppelbrechend und gehören nach Sartorius von Waltershausen[37]) dem tetragonalen Systeme an. Das spezifische Gewicht bestimmten Wöhler und Deville zu 2,68, Hampe zu 2,615. Das Funkenspektrum

der Bordiamanten enthält 21 charakteristische Linien, von denen die meisten aus Doppellinien bestehen.[38]) Die Kristalle enthalten Kohlenstoff und Aluminium, weshalb sie Hampe für eine Verbindung (?) $C_2Al_3B_{48}$ hält.

c) Nach der letzten vorhin beschriebenen Methode (Reduktion durch Aluminium bei hoher Temperatur, so daß die Borsäure flüchtig wird) von Wöhler erhält man stark glänzende Borkristalle, die der Diamantvarietät Boort ähneln und so hart wie diese sind. Eine früher noch unterschiedene Modifikation „graphitförmiges Bor" wurde von Wöhler und Deville[39]) als ein Boraluminium erkannt.

Borwasserstoffe. Am besten zur Darstellung von Borwasserstoff eignet sich das Bormagnesium, dessen Herstellung in älterer Zeit oft mißglückt, erst im Jahre 1881 Jones und Taylor[40]) gelang. Das Bormagnesium entsteht entweder durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit überschüssigem Magnesiumpulver, durch Erhitzen von amorphem Bor mit Magnesiumpulver im Wasserstoffstrom oder schließlich durch Überleiten von Borchloriddampf über erhitztes Magnesium. Dieses Mg_3B_2 liefert mit Salzsäure einen durch viel Wasserstoff verunreinigten Borwasserstoff, dem — nach Analyse des rohen Gases — früher die Formel BH_3 zugeschrieben wurde. Nach neueren Untersuchungen von Ramsay und Hatfield[41]) liegen aber die Verhältnisse komplizierter. Leitet man das eben erwähnte Gasgemenge durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Waschflasche, so scheiden sich in ihr weiße Kristalle ab, die beim Erwärmen flüssig werden und schließlich ein Gas von unangenehmem Geruch bilden, das mit grüner Flamme brennt. Seine Dichte, bezogen auf $O_2 = 32$, ist 19,36. Es wird durch den elektrischen Funken unter Abscheidung von Bor zerlegt, ist in Wasser unlöslich, recht beständig und entspricht wesentlich der Formel

```
             BH
B3H3 =     /    \
         HB______BH
```

Außer dieser Verbindung scheint noch ein zweites B_3H_3 zu existieren, das aber unbeständig und noch wenig untersucht ist. Vielleicht kommt diesem die Formel $H_2B - B = BH$ zu. Der durch flüssige Luft nicht kondensierte Anteil des Gases enthielt neben Wasserstoff noch in geringer Menge einen Borwasserstoff, der in flüssiger Luft unter einem Drucke von 2 Atmosphären fest wurde, sich aber bei Druckverminderung sofort wieder verflüchtigte. Dieses Gas ist BH_3, das aber noch nicht von beigemengtem Wasserstoff befreit werden konnte. (Ein Borwasserstoffgas soll sich nach Angaben von Davy auch bei der Zersetzung von Kaliumborid durch Wasser entwickeln; das Gas ist aber nicht untersucht worden.)

Die unreinen Borwasserstoffgase werden beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr oder beim Strömen auf eine in die Flamme gehaltene Porzellanfläche unter Abscheidung von amorphem Bor zersetzt. Aus Silbernitratlösungen scheidet das Gas einen aus Silber und Bor bestehenden Niederschlag ab, der mit heißem Wasser wieder Borwasserstoff entwickelt. Mit Ammoniak scheint es eine Verbindung einzugehen, die aber noch nicht isoliert werden konnte. Von Kaliumpermanganat wird es zu Borsäure oxydiert, durch Kali zersetzt.[42])

Der nach der Behandlung des Magnesiumborids mit Salzsäure übrig bleibende Rückstand enthält nach Ramsay und Hatfield[41]) feste Borwasserstoffe, die nicht von verunreinigendem Bor getrennt und unter-

sucht werden konnten. Ebenfalls einen festen Borwasserstoff von unbekannter Zusammensetzung beobachtete H. Reinitzer[43]), als er die dunkelgelbe Lösung untersuchte, die beim Auswaschen des durch Kalium aus Borsäure oder Borfluorkalium dargestellten Bors erhalten wird. Nach dem Eindampfen dieser Lösung fällt durch Chlorcalcium ein grünlich-brauner Schlamm aus, der nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ein grünlich-schwarzes Pulver mit einem Gehalt von 2,7 Proz. Wasserstoff gibt. Das Pulver erglüht beim Erwärmen in einer Glasröhre und entwickelt ein mit grünrandiger Flamme brennendes Gas. Denselben Körper scheint auch Lorenz[31]) bei der Reduktion von Borsäure mit Natrium erhalten zu haben. Einen festen Borwasserstoff B_8H beschreiben Gattermann[44]) und Cl. Winkler.[45]) Derselbe reduziert Übermangansäure, fällt Metalle aus ihren Salzlösungen aus und zerlegt sich schon beim schwachen Glühen. Ramsay und Hatfield[41]) geben als wahrscheinlich existenzfähig folgende Borwasserstoffe an: BH_3; H_2B-BH_2; $HB=BH$; $H_2B-BH-BH_2$; $H_2B-B=BH$; B_3H_3; B_3H.

Boralkyle sind je nach dem Molargewicht ihres Alkyls Gase oder flüchtige Flüssigkeiten, die selbstentzündlich sind und zu Borsäure verbrennen. Bormethyl verflüssigt sich bei -10^0 unter 3 Atm., seine Dampfdichte ist 1,9103 (Mol.-Gew. 55,3), Boräthyl siedet bei 95^0, seine Dichte bei 23^0 ist 0,6961, die des Dampfes 3,400 (Mol.-Gew. 98,3). Ihre Entstehung aus Bortrichlorid und Zinkalkyl zeigt den vielfach zu konstatierenden Austausch in dem Sinne, daß die schwächer polaren Komponenten B und Alkyl sich kombinieren.

Allgemeines über die Borhaloide. Die Affinität der Halogene zum Bor ist wahrscheinlich erheblich geringer als die des Sauerstoffs. Das zeigt sich deutlich durch ihre Hydrolyse, wobei Borsäure und Halogenwasserstoffe entstehen. Hierbei wirkt aber wesentlich mit, daß der Wasserstoff eine weit größere Affinität als das Bor zu den Halogenen besitzt. Dies ist aus dem Verhalten des Borbromids gegen HJ (s. S. 25) zu schließen; denn hier entzieht H das stärkere Halogen Br der Bindung an B, und es entsteht Borjodid.

Borfluorid. Die Verbindung BF_3 wurde von Gay-Lussac und Thénard[1]) dargestellt durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von wasserfreier Borsäure mit der doppelten Menge kieselsäurefreien Flußspats. Mit Fluorsilicium verunreinigt erhält man das Gas[3]), wenn man wasserfreie Borsäure mit Flußspat und konzentrierter Schwefelsäure[46]) erhitzt. Beim Erhitzen von Borfluorkalium mit 15—20 Proz. geschmolzener, gepulverter Borsäure und konzentrierter Schwefelsäure wird das gesamte Fluor als Borfluorid abgegeben, das über Quecksilber aufgefangen werden kann.[47])

Das Borfluorid ist ein farbloses Gas vom spez. Gew. 2,37, das bei -110^0 unter starkem Druck zu einer flüchtigen, farblosen Flüssigkeit verdichtet wird.[48]) Das Gas besitzt einen stechenden, erstickenden Geruch. Es wird durch den elektrischen Funken nicht zerlegt; der überspringende Funken zeigt im Spektroskop eine blaue Linie.[49]) Seine Bildungswärme ist nach Troost und Hautefeuille[24]) unter Berücksichtigung einer Korrektur von Berthelot[76a]) $(BF_3)=234900$ cal. Das Gas ist nicht brennbar; Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur unter chemischer Reaktion das 700fache Volumen Gas[50]); bei 0^0 werden 1057 Volumen aufgenommen.[51]) Bei der Absorption entsteht eine Wärmeentwicklung: $BF_3 \cdot H_2O = 24510$ cal.[52]) Das Gas zersetzt sich mit dem Wasser zu Borfluorwasserstoff und Borsäure, rötet daher feuchtes Lackmuspapier, raucht in feuchter Luft und wirkt auf manche Stoffe wasserentziehend. Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte

wässrige Lösung hat das spez. Gew. 1,77.[50]) Beim Erhitzen entweicht zuerst Borfluorid, dann destilliert Fluorborsäure über. Die Angabe, daß Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,85 50 Volumina Gas absorbiert, dadurch zäh und dickflüssig, aber leichter flüchtig wird, spricht für die Bildung einer Verbindung, die jedoch durch Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung von Borsäure[50]) zerfällt. Die Alkali- oder Erdalkalimetalle, in Borfluorid erhitzt, überziehen sich mit einer schwärzlichen Rinde, die beim Glühen berstet, worauf die Metalle mit lebhafter Flamme zu Metallborfluoriden unter Abscheidung von Bor verbrennen.[3]) Glühendes Eisen ist auf Borfluorid ohne Einwirkung; gebrannter Kalk absorbiert das Gas besonders in der Wärme, indem er sich in eine schmelzbare Masse verwandelt, aus der konzentrierte Schwefelsäure wieder das Gas entwickelt. Alkohol wird durch Borfluorid unter Abscheidung von Borsäure in Äther verwandelt.[53]) Mit trockenem Ammoniak entsteht festes, unzersetzt sublimierbares BF_3NH_3 und die flüssigen Verbindungen $BF_3 2NH_3$ und $BF_3 3NH_3$. Die beiden letzteren haben einen erheblichen NH_3-Dissoziationsdruck, sodaß sie sich leicht beim Erwärmen an der Luft, in trocknem Kohlendioxyd oder Chlorwasserstoff in Ammoniak und die feste Verbindung zerlegen.[50]) Auch substituierte Ammoniake bilden Verbindungen[54]), ebenso die Oxyde des Stickstoffs.[55]) Mit trocknem Phosphorwasserstoff entsteht bei -50^0 eine feste, weiße Masse von der Zusammensetzung $2BF_3 \cdot PH_3$, deren PH_3-Dissoziationsdruck bei Zimmertemperatur so groß ist, daß sie unter Atmosphärendruck wieder zerfällt.[56]) Mit organischen Stoffen sind zahlreiche komplexe Verbindungen beschrieben.[57])

Borfluorwasserstoff. Die Borfluorwasserstoffsäure HBF_4 ist als eine Komplexverbindung von HF mit BF_3 aufzufassen. Sie wurde von Berzelius[3]) entdeckt. Ihre wässrige Lösung entsteht beim Einleiten von Borfluorid in Wasser bis zur sauren Reaktion, wobei sich ein Teil des Bors als Borsäure abscheidet. Sie entsteht auch durch Zersetzung von Fluorborsäure mit Wasser.

Die ältere Angabe, daß bei der Auflösung von kristallisierter Borsäure in kalter verdünnter Flußsäure Borfluorwasserstoffsäure entsteht, ist wohl dahin zu berichtigen, daß hierbei mehrere Reaktionen gleichzeitig verlaufen, und daß wahrscheinlich Borfluorwasserstoffsäure neben Fluorborsäuren gebildet wird. Näheres siehe bei diesen Säuren S. 22. Ganz reine und wasserfreie Säure soll nach Landolph[57a]) aus Borfluorid und Anethol als farblose Flüssigkeit entstehen, die bei 130^0 nicht unzersetzt siedet und an feuchter Luft in Borsäure und Flußsäure zerfällt. Sonst ist der Borfluorwasserstoff nur in wässriger Lösung bekannt.

Die Borfluorwasserstoffsäure, die zunächst in $H^\cdot$ und BF_4' dissoziiert, enthält stets Flußsäure und Borfluorid, wie z. B. aus dem Verhalten des Kaliumborfluorids folgt, dessen Lösung sauer reagiert. Das ist nur dann möglich, wenn die $K^\cdot$-Ionen durch F'-Ionen kompensiert und das frei vorhandene BF_3 durch Hydrolyse teilweise in Borsäure und Flußsäure umgewandelt wird. Das Komplex-Anion ist also im Dissoziationszustande $BF_4' \rightleftarrows BF_3 + F'$ und sein freier Neutralteil ist außerdem an der hydrolytischen Reaktion: $BF_3 + 3H_2O \rightleftarrows 3HF + H_3BO_3$ beteiligt, die übrigens nicht nur nach dieser Gleichung abläuft (s. Fluorborsäuren). Auch die Zersetzung der Borfluorwasserstoffsäure beim Erhitzen mit Wasser in Flußsäure und Fluorborsäure findet in dem Verhalten des Borfluorids seine Erklärung. Verdünnte Borfluorwasserstoffsäure greift Glas in der Kälte nicht an, in der

Wärme wird es durch die freiwerdende Flußsäure angeätzt. Beim Eindampfen mit Borsäure entsteht ohne Entwicklung von Fluorwasserstoffgas Fluorborsäure. Die Säure ist giftig; schon geringe Mengen wirken gärungshemmend.[58])

Die Salze der Borfluorwasserstoffsäure (Metallborfluoride, Borfluormetalle) werden dargestellt durch Auflösen von Metalloxyden oder -carbonaten in Borfluorwasserstoff, durch Zusammenbringen von Borfluorid oder Fluorborsäure mit Metallfluoriden und durch Auflösen von Metallfluoriden mit Borsäure in wässriger Flußsäure; im letzteren Falle wird die Lösung basisch resp. ein Teil des Metalls als Oxyd abgeschieden, falls man nicht ansäuert.[59]) Der theoretische Grund hierfür liegt in den Ionenbildungsverhältnissen der Borsäure, worüber näheres S. 31. Die Salze sind meist kristallisiert und werden durch Wasser hydrolysiert. Beim Glühen werden die Salze zersetzt, indem Borfluorid entweicht und die Metallfluoride zurückbleiben. Beim Destillieren mit Schwefelsäure entstehen Borfluorid, wässriger Borfluorwasserstoff und Flußsäure, während die Sulfate zurückbleiben. Beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten entsteht ein Gemenge von Alkalifluoriden und Alkaliboraten, worauf Marignac[60]) eine Methode zur Analyse der Metallborfluoride gründete.

Die Salze wurden großenteils von Berzelius hergestellt; durch ihre große Löslichkeit, die nur beim Kaliumsalz geringer ist, charakterisieren sie sich als solche eines starken (weil komplexen) Anions. In wässriger Lösung unterliegen sie den oben erwähnten Dissoziationsreaktionen ihres Anions und reagieren daher sauer.

Aluminiumborfluorid, $Al(BF_4)_3$, ist nur auf Zusatz von freier Säure in Wasser löslich, wird also leicht unter Abscheidung von $Al(OH)_3$ hydrolytisch gespalten.

Ammoniumborfluorid, NH_4BF_4, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, die sauer reagieren.[61])

Bariumborfluorid, $Ba(BF_4)_2 + 2H_2O$, an feuchter Luft zerfließliche Kristalle.

Bleiborfluorid, $Pb(BF_4)_2$, die Kristalle werden durch Wasser hydrolytisch gespalten.

Calciumborfluorid, $Ca(BF_4)_2$, gelatinöse Massen, die von Wasser zersetzt werden und Lackmus röten.

Kaliumborfluorid, KBF_4, fällt als gallertartiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weißes Pulver darstellt und aus Wasser umkristallisiert, glänzende Kristalle bildet. Das Kaliumborfluorid kommt in zwei dimorphen Formen vor.[62]) Es entsteht auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, kristallisierter Borsäure und Kryolith oder von Flußspat, Borsäure und Salzsäure.[63]) Das spez. Gewicht beträgt nach Stolba 2,5; die wässrige Lösung des Salzes wird beim Stehen hydrolysiert und reagiert dann sauer. Das Salz kann als Mittel gegen Bildung von Oxydhaut beim Löten dienen.[64])

Kupferborfluorid, $Cu(BF_4)_2$, hellblaue zerfließliche Nadeln.

Lithiumborfluorid, $LiBF_4$, durchsichtige säulenförmige Kristalle, die an der Luft unter Zersetzung zerfließen.

Magnesiumborfluorid, $Mg(BF_4)_2$, leicht lösliche Prismen.

Natriumborfluorid, $NaBF_4$, durchsichtige, leicht lösliche, vierseitige Säulen.

Yttriumborfluorid, $Y(BF_4)_2$, Kristalle, die sich nur durch Zusatz von Säure in Wasser lösen.

Zinkborfluorid, $Zn(BF_4)_2$, zerfließliche Massen.

Fluorborsäuren. Die Fluorborsäure $H_4BF_3O_2$ wurde von Gay-Lussac und Thénard [1]) entdeckt und von Berzelius [65]) näher untersucht. (Es handelt sich hier vielleicht um ein Analogon zu der in einer wässrigen Platinchloridlösung vorhandenen Platinsauerstoffsäure H_2PtCl_4O; $H_4BF_3O_2$ kann man sich durch Addition von BF_3 an Wasser entstanden denken.) Sie entsteht bei der Destillation der Borfluorwasserstoffsäure. Beim Einleiten von Borfluorid in Wasser bis zur völligen Sättigung entsteht ein farbloses rauchendes Öl, das beim Kochen zuerst Borfluorid abgibt und dann über 100° destilliert, wobei eine Lösung von Fluorborsäure vom spez. Gew. 1,584 übergeht. Ebenso konzentriert erhält man sie, wenn man Borsäure in konzentrierter Flußsäure bis nahe zur Sättigung auflöst und die Flüssigkeit stark über freier Flamme konzentriert. Beim Zusammenschmelzen von Borax und Flußspat und nachheriger Destillation mit Schwefelsäure entsteht eine durch Kieselfluorid verunreinigte Säure. Die Säure gleicht äußerlich konzentrierter Schwefelsäure, wirkt stark ätzend, verkohlt organische Stoffe und verwandelt Alkohol in Äthyläther. Durch viel Wasser wird sie in Borsäure und Borfluorwasserstoff zerlegt. Das Natrium- und Kaliumsalz wurden von Berzelius beschrieben. Die Analyse führt auf die Zusammensetzung $H_4BF_3O_2$. Nach Basarow [51]) ist diese Säure keine chemische Verbindung, sondern kann durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt werden. Sie muß vielmehr als das Hydrat $BF_3 \cdot 2H_2O$ und die Salze müssen als Gemische von Fluoriden und Boraten aufgefaßt werden. Landolph [66]) beschreibt zwei hiervon verschiedene Fluorborsäuren. Die eine $H_7B_2O_7F_3$ ($H_4B_2O_7 \cdot 3HF$) entsteht bei der Einwirkung von Borfluorid auf flüssiges Amylen bei Gegenwart von feuchter Luft, siedet bei 160° und zersetzt sich mit Wasser; die andere $H_6B_2O_9F_2$ entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Borfluorid auf Anethol in der Hitze, raucht an der Luft, siedet bei 130°, zersetzt sich mit Wasser und hat das spez. Gew. 4,72. Schiff und Sistini [67]) geben an, daß beim Zusammenschmelzen von Kaliumfluorid und Borsäureanhydrid ein Salz $K_2B_2O_3F_2$ ($B_2O_3 \cdot 2KF$) entsteht, das sich beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat in das Salz K_2BO_2F ($KBO_2 \cdot KF$) verwandelt. Fügt man zu diesen Salzen Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von etwas Alkali, so entsteht das Kaliumsalz der Fluorpyrohyperborsäure, dem Melikoff und Lordkipanidze [68]) die Formel $K_4B_4F_4O_{11} + H_2O$ zuschreiben, während G. Petrenko [69]) einem von ihm analog dargestellten Salze die Formel $K_2B_2F_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ gibt. Letzterer beschreibt auch das entsprechende fluorüberborsaure Ammonium, das allerdings nicht rein erhalten werden konnte, sondern immer im Gemenge mit überborsaurem Ammonium vorlag. Das Kaliumsalz bildet rhombische Prismen, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und reagiert basisch. Die Lösungen zersetzen sich unter Sauerstoffentwicklung; mit Schwefelsäure entsteht ozonisierter Sauerstoff. Das analoge Silbersalz ist ein gelber, leicht zu Metall reduzierbarer Niederschlag. Aus diesem Kaliumsalz entsteht durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und Alkohol ein kristallinisches Pulver $K_2B_2F_2O_6 + H_2O$; auch das analoge Ammoniumsalz ist bekannt. Bei den meisten der beschriebenen Salze muß man zweifelhaft sein, ob es sich um chemische Individuen handelt. — Eingehende Untersuchungen über die Beziehungen von Borsäure, Flußsäure und Fluorkalium haben in neuerer Zeit Abegg, Fox und Herz [70]) veröffentlicht; daraus geht hervor, daß hierbei sehr komplizierte Verhältnisse vorliegen. Bei dem Zusatz einer Borsäurelösung zu einer neutralen Kaliumfluoridlösung nimmt das Gemisch alkalische Reaktion an. Hierfür kommt anscheinend die

Umsetzungsgleichung $F' + 2H_3BO_3 \rightleftarrows (B_2O_3F)' + 3H_2O$ in Frage, indem die Säure HB_2O_3F als so schwach anzunehmen wäre, daß ihr Salz infolge erheblicher Hydrolyse basisch reagiert. Durch Zusatz von Borsäure zu Flußsäure wird bei höheren Flußsäurekonzentrationen die Leitfähigkeit der Flußsäure vergrößert, bei geringen Konzentrationen verkleinert, was auch für die Bildung einer komplexen Säure aus 1 Mol $B(OH)_3$ mit mehreren Äquivalenten Flußsäure spricht. Diese Komplexsäure ist mehrbasisch und stark dissoziiert. Sucht man die Löslichkeit von Borsäure in Flußsäure zu bestimmen, so findet ein auffallender allmählicher Rückgang der Acidität statt, was wiederum auf das Entstehen einer komplexen Säure deutet, deren Formel aber zunächst nicht anzugeben ist. Wahrscheinlich entsteht Borfluorwasserstoffsäure neben einer oder mehreren Fluorborsäuren. Zwischen Borsäure einerseits und Flußsäure oder Fluorkalium andererseits findet in jedem Falle eine momentane reversible Reaktion statt, die in ersterem Falle zu einem stärkeren, im letzteren zu einem schwächeren Komplexanion führt. Die so zunächst entstandenen Produkte sind Ausgangsmaterialien für eine zweite irreversible Reaktion, die bei Kaliumfluorid viel langsamer als bei Flußsäure verläuft.

Borchlorid. Das Borchlorid BCl_3 wurde zuerst von Berzelius[3]) durch Erhitzen von Bor im Chlorstrom gewonnen. Amorphes, trocknes, unreines Bor entzündet sich auch nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator unter Umständen von selbst in Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur. Dumas[12]) erhielt es später durch Überleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Borsäure und Kohle. Wöhler und Deville[4]) erhielten Borchlorid neben Wasserstoff beim Erwärmen von amorphem Bor in trocknem Chlorwasserstoffgase unter Licht- und Wärmeentwicklung. Analog entsteht es beim Erwärmen von Bor mit Blei-, Quecksilber- oder Silberchlorid. Gustavson[71]) stellte das Borchlorid durch drei- bis viertägiges Erhitzen von feingepulverter Borsäure mit Phosphoroxychlorid auf 150° dar. Hierbei entsteht auch Boroxychlorid, das beim Glühen Borchlorid entwickelt. Einfache Apparate zur Darstellung beschreiben Schnitzler[72]) und Maisch.[73]) Das Borchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, raucht an feuchter Luft unter Bildung von Salzsäuregas (s. u.) und siedet unter 760 mm Druck bei 18,23°.[73a]) Die Dampfdichte wurde nach älterer Schreibweise gleich 4,065 gefunden, also auf $O_2 = 32$ berechnet gleich 117,4. Das spez. Gewicht beträgt nach Wöhler und Deville[74]) bei 17° 1,35, nach Ghira[75]) bei 4° 1,43386; aus der letzten Zahl ergibt sich das Molekularvolumen zu 81,94. Die Angabe, daß Borchlorid sich bei der Erwärmung sehr stark ausdehnt, läßt vermuten, daß es seiner kritischen Temperatur nahe ist. Die Tension des Dampfes beträgt in mm Quecksilber bei

—30°	98,25	+10°	562,94	50°	2042,25
—20	159,46	20	807,50	60	2658,52
—10	259,54	30	1127,50	70	3392,12
0	381,32	40	1535,25	80	4248,28.

Sie folgt der Spannkraftsformel $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$, in der F die in Millimetern ausgedrückte Spannkraft, t die in Zentigraden ausgedrückte absolute Temperatur $a = 4{,}8139298$, $b = -2{,}7690345$, $c = 0{,}0120096$, $\log \alpha = 0{,}9965575 - 1$ und $\log \beta = 0{,}9770709$ ist. Die Bildungswärme beträgt nach Troost und Hautefeuille[76]) unter Berücksichtigung einer Korrektur von Berthelot[76a]) 93300 cal für 1 Mol. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid schnell in Salzsäure und Borsäure unter Wärmeentwicklung (79200 cal für 1 Mol.

Troost und Hautefeuille[76])). Bei der Einwirkung von Alkoholen entstehen die entsprechenden Ester. Mit wenig Wasser entsteht ein fester Körper, der vielleicht ein Oxychlorid ist und durch Wasserstoff bei gelinder Glühhitze in Salzsäure und Bor zerlegt wird.[12]) Siedendes Borchlorid wirkt auf Natrium gar nicht, auf Zinkstaub noch nicht bei 200°, auf Schwefel noch nicht bei 250° ein.[71]) Mit Schwefeltrioxyd liefert das Chlorid bei 120° Sulfurylchlorid und Bortrioxyd. Kieselsäure, Silicate, Zirkonerde und Titansäure werden bei lebhafter Rotglut zerlegt, indem Borsäure und die Chloride der anderen Elemente entstehen.[77])

Die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen ist auch bei dem Chlorid, wenn auch weniger wie bei dem Fluorid, deutlich vorhanden. Es werden folgende Verbindungen beschrieben: Beim Zusammenbringen von Borchlorid und Ammoniak entsteht ein weißes Kristallpulver, das mit Wasser Ammoniumborat und -chlorid bildet. Nach Joannis[78]) handelt es sich aber um keine einfache Addition, sondern um eine eingreifende Reaktion. Bei —23° bindet 1 Mol BCl_3 15 Mol NH_3, bei 0° $6NH_3$. Bei 0° ist die Dissoziationsspannung genau so groß wie die des ammoniakalischen Chlorammoniums $NH_4Cl \cdot 3NH_3$, das sich aus dem Chlorgehalt des Borchlorids bildet, indem sich dieses in Boramid $B(NH_2)_3$ verwandelt. Vermeidet man nicht jede Temperaturerhöhung, so entsteht sogar Borimid $B_2(NH)_3$. Bei — 23° geht also die Umsetzung vor sich $BCl_3 + 15NH_3 = 3(NH_4Cl \cdot 3NH_3) + B(NH_2)_3$ und bei 0° $BCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + B(NH_2)_3$. Inwieweit die mit substituierten Ammoniaken, z. B. Anilin[79]) und PH_3[80]), verlaufenden Reaktionen zu ähnlichen Umsetzungen oder einfachen Additionsprodukten des Borchlorids führen, ist noch nicht entschieden. Weiterhin sind beschrieben $BCl_3 \cdot PCl_3$[80]), $BCl_3 \cdot NOCl$[81]), $BCl_3 \cdot POCl_3$[82]), BCl_3CNCl[82a]), BCl_3CNH[82a]), $BCl_3 \cdot C_2H_5CN$.[83]) Niclès[84]) erwähnt eine Verbindung $2BCl_3 \cdot 5C_4H_{10}O \cdot 9H_2O$, die aber nach Schiff[85]) ein Gemenge verschiedener Stoffe ist. Kristallisierte Verbindungen mit Acetylaceton und Acetessigester beschreiben Rosenheim, Löwenstamm und Singer.[86])

Boroxychlorid entsteht nach Gustavson[71]) beim Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Borchlorid auf 150° oder als Nebenprodukt bei der Darstellung von Borchlorid. Es ist eine weiße Gallerte, die beim Erwärmen unter Abgabe von Borchlorid zerfällt.[87]) Nach Gustavson hat es die Zusammensetzung BOCl, nach Lorenz[31]) aber stimmt seine Analyse auf $2BCl_3 \cdot 7B_2O_3$. Lorenz beschreibt auch noch die Möglichkeit weiterer Verbindungen von $2BCl_3$ mit 9, 11, 12 und $14B_2O_3$. — Nach Councler soll $BOCl_3$[88]) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Borchlorid aus Borsäure, Kohle und Chlor entstehen. Solches konnten aber später weder Lorenz[31]) noch Michaelis und Becker[89]) erhalten.

Borbromid wurde zuerst von Poggiale[90]) beim Überleiten von Brom über ein Gemenge von Borsäure und Kohle in unreinem Zustande erhalten. Rein wurde es von Wöhler und Deville[4]) durch Erhitzen von im Wasserstoffstrome gut getrocknetem, amorphem Bor in Bromdampf dargestellt. Aus der gewonnenen Flüssigkeit wird das überschüssige Brom durch Digerieren mit Quecksilber entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Rektifikation gereinigt (Wöhler und Deville[4]), Gattermann[32])). In geringer Menge entsteht das Bromid auch beim Erhitzen von Phosphorbromid mit Borsäureanhydrid.[91]) Das Borbromid ist eine farblose, stark rauchende, dicke Flüssigkeit, die bei 4° das spez. Gew. 2,64985,

also das Molekularvolumen 94,72 zeigt.[75]) Es siedet bei 90,5° und die Dampfdichte beträgt 8,772. (Luft = 1) also 253,2 (O_2 = 32). Die Bildungswärme ist für ein Mol BBr_3 (flüssig) 43200 cal [76a]). Durch Wasser wird das Bromid in Borsäure und Bromwasserstoff zerlegt. Die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen tritt auch hier stark zutage. Mit trockenem Ammoniak entsteht nach Besson ein weißer pulveriger Körper von der Zusammensetzung $BBr_3 \cdot 4NH_3$, der mit mehr Ammoniak noch eine weitere leicht zersetzliche Verbindung bildet und in trockenem Wasserstoff bei 150° Bornitrid liefert.[93]) Bei diesen Verbindungen vertritt Joannis[92]) dieselbe Auffassung wie bei den analogen des Borchlorids, s. S. 24. Nach ihm entsteht auch hier Borimid ($B_2(NH)_3$). Auch substituierte Ammoniake wirken ein.[79]) Mit Phosphorwasserstoff entsteht $PH_3 \cdot BBr_3$.[94]) Tarible[95]) erhielt durch direkte Vereinigung der Komponenten $PBr_3 \cdot BBr_3$; $PBr_5 \cdot BBr_3$; $PCl_3 \cdot 2BBr_3$; $PCl_5 \cdot 2BBr_3$; $P_2J_4 \cdot 2BBr_3$. Arsen- und Antimonchlorid geben mit Borbromid gegenseitige Umsetzung; Arsen- und Antimonbromid werden in Borbromid einfach gelöst. Arsenwasserstoff gibt leicht dissoziierendes $AsH_3 \cdot BBr_3$.[96]) Gautier[83]) beschrieb noch die Verbindung $BBr_3 \cdot CNC_2H_5$. — Nach Wöhler und Deville existiert auch ein Boroxybromid.

Borjodid. Das Bortrijodid, BJ_3, erhielten Wöhler und Deville[4]) durch Einwirkung von Jod auf Bor bei hoher Temperatur. Nach Inglis[97]) entsteht es beim Überleiten von Joddampf über ein glühendes Gemenge vonBorsäure und Kohle. Moissan[98]) stellte es aus Bor und Jod bei 700—800° (diese Bildung wird durch eine spätere Angabe von Moissan[21]) wieder zweifelhaft gemacht) oder aus Jodwasserstoffgas und Borchlorid im rotglühenden Rohre dar. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borbromid (s. nächsten Abschnitt).[99]) Am besten gewinnt man es, wenn man über in Wasserstoff getrocknetes Bor Jodwasserstoff unter Erhitzung leitet. — Das Bortrijodid bildet große, blättrige, im reinen Zustande farblose, sehr hygroskopische Kristalle, die sich in Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol lösen, sich am Lichte mit Wasser und Alkohol zersetzen und in Sauerstoff mit glänzender Flamme zu Borsäureanhydrid und Jod verbrennen. Die Kristalle schmelzen bei 43° und sieden unzersetzt bei 210°. Durch Phosphor werden sie leicht, durch Schwefel beim Schmelzen zersetzt. Phosphoroxychlorid, Chloroform, die meisten Äther, Kohlenwasserstoffe und Ammoniakbasen wirken gleichfalls zersetzend. Die Neigung zur Komplexbildung scheint geringer als bei den vorhergehenden Verbindungen zu sein. Mit Ammoniak entsteht ein weißer, fester Körper von der Zusammensetzung $BJ_3 \cdot 5NH_3$, der sich langsam an der Luft unter Jodabscheidung zersetzt und mit Ammoniak eine weitere, sehr lockere Verbindung bildet.[100])

Borbromjodide. Auf Borbromid ist Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; bei höherer Temperatur dagegen entstehen BBr_2J, $BBrJ_2$ und BJ_3, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden können. BBr_2J ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 125° destilliert, $BBrJ_2$ destilliert bei 180°. Beide Verbindungen färben sich rasch an der Luft unter Jodabscheidung, besonders bei Einwirkung des Lichtes. Durch Wasser werden sie mit großer Heftigkeit zersetzt.[99])

Boroxyd. Das Bor bildet mit Sauerstoff nur eine Verbindung B_2O_3, die als Boroxyd oder Borsäureanhydrid bezeichnet wird. Es entsteht durch direkte Oxydation von Bor beim Verbrennen oder beim Behandeln mit Salpetersäure, sowie beim Glühen der Borsäure. Das Boroxyd ist eine spröde, glasartige

hygroskopische[31]) Masse, die bei Rotglut (577° nach Carnelley[100a]) schmilzt und nach dem Erkalten zahlreiche Risse zeigt, längs deren eine selbst am Tageslicht bemerkbare lebhafte Lichtentwicklung zu beobachten ist.[101]) Gießt man die geschmolzene Säure auf eine kalte Metallplatte, so erhält man glasartige Platten, die auf der Unterseite stark gehärtet sind. Eine solche Platte verhält sich gegen polarisiertes Licht wie Glas. Der mittlere Brechungsindex der geschmolzenen amorphen Borsäure ist $N^D = 1{,}462$. Er wird, wie Versuche im Glaswerk Schott und Gen.[124a]) in Jena gezeigt haben, durch Zusatz von Metalloxyden stetig beeinflußt, und zwar findet eine Erhöhung des Brechungsindex statt, die für verschiedene Oxyde beim Zusatz äquivalenter Mengen mit dem Molekulargewichte wächst; umgekehrt beeinflußt auch Borsäure den Brechungsindex von Alkalisilicatgläsern, indem mit wachsendem Prozentgehalt von B_2O_3 das Lichtbrechungsvermögen anfangs zunimmt, dann ein Maximum erreicht, um schließlich bis unter seinen Wert für das B_2O_3-freie Glas zu sinken. Die Verhältnisse erklären sich nach Abegg vielleicht dadurch, daß durch die Borsäure unter Verdrängung der Kieselsäure starkbrechendes Borat gebildet und dieses weiterhin durch die schwachbrechende freie Borsäure verdünnt wird. Im zähen Zustande der Borsäure lassen sich Fäden ausziehen.[102]) Das spez. Gew. ist bei 4° 1,83 (Dumas und Royer), 1,75—1,83[103]), bei 0° 1,8766, bei 12° 1,8476 und bei 80° 1,6988.[104]) Das Molekularvolumen gibt Ghira[105]) zu 37,84 an. Die spez. Wärme beträgt zwischen 16 und 98° 0,2374[106]), die Bildungswärme aus den Elementen wird nach Messungen von Troost und Hautefeuille[76]) von Berthelot[76a]) zu 272600 cal für 1 Mol B_2O berechnet.

Das Oxyd ist sehr feuerbeständig[107]); nach Wöhler und Deville verdampft es bei „Nickelschmelzhitze" (ca. 1500°), nach Ebelmen[108]) im glühenden Porzellanofen. Es leitet die Elektrizität nicht.[109]) Es schmeckt schwach bitter und ist geruchlos. Beim Lösen in Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, die bei geeigneten Mengenverhältnissen (100 g B_2O_3 : 125 g H_2O) das Sieden des Wassers bewirken kann: die Hydratationswärme B_2O_3, $3H_2O = 2 \times 6208$, nach anderer Methode 2×6300 cal.[104]), nach Berthelot[76a]) dagegen $= 2 \times 8400$ cal. In der Glühhitze treibt es flüchtige Säuren aus, Kohlensäure und Salpetersäure vollständig, Schwefelsäure nur unvollständig.[110]) In neuerer Zeit ist das Boroxyd zur Aufschließung der Silicate empfohlen worden.[111]) Sehr viele Metalloxyde reagieren mit Boroxyd und bilden zum Teil charakteristisch gefärbte Gläser. In neuester Zeit sind über diese Umsetzung eingehende Untersuchungen von Burgess und Holt[113]) und besonders von W. Guertler[114]) angestellt worden. Eine große Anzahl von Oxyden geben beim Schmelzen mit überschüssigem Borsäureanhydrid bis zu 1400° zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere fast reines Borsäureanhydrid, die untere flüssiges Borat und einen Überschuß von B_2O_3 enthält. Fast alle unteren Schichten kristallisieren und ergeben Borate verschiedener Zusammensetzung. Durch Kohle wird das Oxyd selbst in der Weißglut nicht reduziert (Gmelin). Bei der Einwirkung von Stickstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom entstehen die entsprechenden Borverbindungen, bei Einwirkung von CS_2 und PCl_5 neben den Oxyden des S resp. P. Kalium, Natrium, Magnesium und Aluminium reduzieren das Oxyd in der Hitze, ersteres unter Feuererscheinung. Mit Säuren sind zahlreiche komplexe Verbindungen bekannt, die bei der Beschreibung der Borsäure abgehandelt werden.

Borsäuren.*) Die normale Borsäure (Orthoborsäure) H_3BO_3 ist sowohl im

*) Mitbearbeitet von R. Abegg.

freien Zustand als auch in ihren Salzen bekannt. Sie bildet zahlreiche „kondensierte" Säuren, indem mehrere Molekeln Orthoborsäure unter Austritt von Wassermolekeln zu Komplexen zusammentreten. Man unterscheidet hauptsächlich Meta-Di-Tri-Tetra-(Pyro-) Borsäuren, die vor allem in ihren Salzen bekannt sind. Spekulationen über die Konstitutionsformeln der Borsäuren findet man bei K. Zulkowski; wir können sie als unkontrollierbar hier übergehen.[115])

Die exakte Feststellung der Hydrat-Individuen und ihrer Existenzgrenzen steht noch aus. Jedoch geben folgende Daten Anhaltspunkte darüber: Erhitzt man Borsäure im Wasserdampf auf 110°, so bildet sich im kälteren Teile des Gefäßes kristallisierte Orthoborsäure, bei 150° die um $1 H_2O$ ärmere Metaborsäure HBO_2.[141]) Orthoborsäure verliert unter 50° noch kein Wasser, dagegen findet bei 70° bereits eine bedeutende Gewichtsabnahme statt[142]); bei weiterer Temperaturerhöhung entstehen kondensierte Säuren, vor allem Metaborsäure und Pyroborsäure; doch sind auch die Hydrate $H_6B_4O_9$ $(3H_2O \cdot 2B_2O_3)$[143]) und das als Individuum mehr als fragliche $H_2B_{16}O_{25}$[144]) beschrieben worden. Beim stärksten Erhitzen bleibt Borsäureanhydrid zurück.

Die Metaborsäure entsteht beim Erhitzen der Orthoborsäure auf 100°.[167])

Die Pyro- oder Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ entsteht nach Merz bei anhaltendem Erhitzen von Orthoborsäure auf 140° oder beim Erwärmen auf 160° im trockenen Luftstrom.[168]) Sie bildet eine glasig geschmolzene, brüchige Masse. Von diesen beiden Säuren leiten sich zahlreiche Salze ab.

Die Orthoborsäure wird dargestellt, indem man die Auflösung von Borax in kochendem Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Lösung Lackmus stark rötet; beim Erkalten kristallisiert fast die gesamte Borsäure aus, die man bei Anwendung von Salzsäure durch Umkristallisieren, bei Verwendung von Schwefelsäure durch Glühen und nachheriges Umkristallisieren aus Wasser reinigt. — Die in Europa jetzt verwendete Borsäure stammt fast ausschließlich aus den Lagunen Toskanas. Die Gewinnung beruht auf der Eigenschaft der Säure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Die Möglichkeit, die Borsäure trotz ihres geringen Gehalts in den Dämpfen dennoch in größeren Mengen billig zu produzieren, liegt in der von Larderell um 1830 eingeführten Benutzung der natürlichen heißen Dampfströme als Abdampfvorrichtungen. Die so gewonnene rohe Borsäure enthält nach Wittstein[116]):

Kristallisierte Borsäure	76,494 Proz.	Sulfate von Calcium	1,018 Proz.
Wasser	6,557	Natrium	0,917
Schwefelsäure	1,322	Kalium	0,369
Kieselsäure	1,200	Eisen (Ferri)	0,365
Sulfate von Ammonium	8,508	Aluminium	0,320
Mangan	Spuren	Chlorammonium	0,298
Magnesium	2,632	Organische Substanz	Spuren.

Die Anwesenheit von Borsäure in den natürlichen Dämpfen suchte Dumas durch die Annahme eines unterirdischen Lagers von Schwefelbor zu erklären, welches durch Wasser zersetzt wird. Bischoff und Bolley führten das Vorkommen auf gegenseitige Einwirkung von Salmiaklösungen und Borsäure haltenden Mineralien bei Siedehitze zurück. Warington, Wöhler und Deville und Popp erklären die Gegenwart von Borsäure durch Zersetzung eines unterirdischen Lagers von Borstickstoff durch Wasserdampf, wofür auch

die Tatsache spricht, daß sich Spuren von Borstickstoff an der auswitternden Borsäure und dem Salmiak von Volcano vorfinden. Nach Becchi soll die Borsäure aus borsäurehaltigem Serpentin stammen.[116a]). — Man kann Borsäure auch aus Borocalcit oder Staßfurtit gewinnen, indem man das feingepulverte Mineral mit Wasser und Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und aus der heißgeklärten Flüssigkeit kristallisieren läßt[117]) Borsäure kann auch dadurch dargestellt werden, daß calcinierte Borate durch Salmiaklösung hydrolytisch zerlegt werden.[118]) Reine Borsäure kann man nach Partheil und Rose[119]) gewinnen, indem man borsäurehaltige Mutterlaugen mit Äther, Essigäther oder Chloroform extrahiert.

Die Säure schießt beim Erkalten der heißen, wässrigen Lösung in weißen, schuppigen, schwach perlglänzenden, durchscheinenden, biegsamen, fettig anzufühlenden, sechsseitigen Blättern an, deren Kristallsystem nach Miller[120]) asymmetrisch, nach Kenngott[121]) monosymmetrisch ist. Die physikalischen Konstanten scheinen zum Teil noch nicht mit genügender Genauigkeit bekannt zu sein. Das spez. Gewicht beträgt nach Kirwan, 1,479, nach Stolba[122]) bei 15^0 1,4347, nach Ditte[104, 123]) bei

0^0	12^0	14^0	60^0	80^0
1,5463	1,5172	1,5128	1,4165	1,3828

Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 12 und 60^0 beträgt 0,0015429, zwischen 12 und 80^0 0,0014785, die spez. Wärme 0,3535.[104]) Den Schmelzpunkt gibt Carnelley[124]) zu $184—186^0$ an.

Die Löslichkeit der Borsäure in Wasser ist mehrfach bestimmt worden. Bei steigender Temperatur wächst die Menge der aufgenommenen Säure stark an, wie aus Angaben von Brandes und Firnhaber[125]), Ditte[104]) und Herz und Knoch[126]) hervorgeht. So gibt Ditte z. B. die folgende Löslichkeitstabelle an: 1 l Wasser löst bei

	0^0	12^0	20^0	40^0	62^0	80^0	102^0
gH_3BO_3	19,47	29,20	39,92	69,91	114,16	168,15	291,16
gB_2O_3	11,0	16,5	22,40	39,5	64,5	95	164,5
H_3BO_3 Mol/Liter	0,314	0,471	0,643	1,129	1,845	2,72	4,70

Nach Herz und Knoch ist die Normalität der gesättigten wässrigen Borsäurelösung bei

13^0	20^0	25^0
0,620	0,7915	0,8999.[127])

Mit diesen Angaben stimmen die obigen von Ditte sehr schlecht überein; offenbar hatte letzterer in seinen Lösungen das Sättigungsgleichgewicht nicht erreicht. Die viel zitierte Angabe, daß Borsäure in Salzsäure leichter löslich ist als in Wasser, ist unrichtig; in Salzsäure und anderen Mineralsäuren ist die Löslichkeit geringer.[131]) Das spez. Gewicht der bei 8^0 gesättigten Lösung gibt Anthon zu 1,014, der bei 15^0 gesättigten Stolba[122]) zu 1,0248 an. Die Lösungswärme beträgt nach Thomsen[128]) (H_3BO_3, aq) = —5400 cal, nach Berthelot[76a]) — 4800 cal, daher der große positive Temperaturkoeffizient der Löslichkeit. Ditte[104]) fand als Lösungswärme bis zur Sättigung —3187 cal, für die Verdünnung von Sättigung auf $^2/_3$ Sättigung —241 cal. Dagegen löst sich die Metaborsäure HBO_2 unter Wärmeentwicklung in Wasser auf.[129])

Stärke der Borsäure und Hydrolyse ihrer Salze. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Ihre wässrige Lösung reagiert nur schwach auf Lackmus, das erst von heißer, gesättigter Lösung zwiebelrot, von kalt gesättigter

weinrot gefärbt wird.[148]) Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach Bock[149]) bei 18^0

Gewichts-prozent	Konzentration Gr.-Äquival./Lit.	Spez. Gew.	Leitfähigkeit $10^4 \varkappa_{18}$	Temperatur-koeffizient
0,776	0,377	1,0029	0,022	0,0231
1,92	0,936	73	0,11	0,0143
2,88	1,409	109	0,21	0,0119
3,612	1,771	131	0,31	0,0075

Walker[150]) hat die Leitfähigkeit verdünnterer Lösungen untersucht:

Anzahl Liter, in denen 1 Mol enthalten ist	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziationsgrad	Dissoziationskonstante 18^0
11,1	0,0450	$1{,}37 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$
22,2	636	1,94	1,69
33,3	783	2,39	1,71
44,4	891	2,72	1,66

Hantzsch und Barth[151]) geben die Dissoziationskonstante bei 25^0 zu $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ im Mittel an.

Die Beweglichkeit des BO_2'-Ions in 0,05 norm. wässriger Lösung berechnen Abegg und Cox[153b]) nach Versuchen von Shelton[153c]) als ungefähr gleich der des Acetat-Ions, d. h. ca. 28. Walker und Cormack[150]) berechnen die Grenzleitfähigkeit des Na-Salzes ohne Hydrolyse zu 72 für 18^0, woraus nach Abzug von Na = 44 ebenfalls 28 folgt.

Die Borsäure ordnet sich also in die Reihe sehr schwacher Säuren zwischen H_2S und HCN ein, wie die folgende Vergleichstabelle zeigt:

Für 18^0	k_{18}.
Kohlensäure ($H^{\cdot} \cdot HCO_3'$)	$3{,}04 \cdot 10^{-7}$
Schwefelwasserstoff ($H^{\cdot} \cdot HS'$)	$0{,}91 \cdot 10^{-7}$
Borsäure	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$
Cyanwasserstoff	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$
Phenol	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
Wasser ($H^{\cdot} \cdot OH'$).	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$

Die Dissoziationskonstante der Borsäure entspricht der binären Spaltung in die Ionen $H^{\cdot} + BO_2'$ resp. H_2BO_3'. Theoretisch könnte die Orthoborsäure entsprechend ihrer Formel 3 H-Ionen abspalten. Da jedoch die erste Dissoziation bereits eine überaus schwache ist, die Abspaltung weiterer H-Ionen aber bei mehrbasischen Säuren stets in schwächerem Maße als die des ersten erfolgt, so ist eine Betätigung der Borsäure als dreibasische Säure in meßbarem Betrage ausgeschlossen. In der Tat sind tertiäre Salze der Orthoborsäure aus wässriger Lösung nicht darstellbar, da schon die primären Salze erheblich hydrolytisch gespalten sind. Dagegen gelingt es auf pyrochemischem Wege die Orthoborate $Ba_3(BO_3)_2$ und $Mg_3(BO_3)_2$ darzustellen.[151a]) Trotzdem Borsäure eine schwächere Säure als Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ist, vermag sie in kochender konzentrierter Lösung die leichtlöslichen Sulfide und selbst noch das löslichste der fällbaren, das des Mangans[152]) zu lösen und zerlegt die Carbonate der Alkali- und Erdalkali-Metalle[153]), da die größere Flüchtigkeit dieser an sich stärkeren Säuren ihre Vertreibung begünstigt.

Für die Salze der Borsäure läßt sich der Hydrolysengrad berechnen, wenn man die Dissoziationsverhältnisse der Base kennt und die obige Dissoziationskonstante der Borsäure der Rechnung zugrunde legt. Für 0,1 n$NaBO_2$

berechnete Walker[150]) den Hydrolysengrad zu 0,84 Proz., für 0,1 n$Na_2B_4O_7$ zu 0,3 Proz., während ca. 0,5 Proz. von Shields[153a]) experimentell gefunden wurde. Daß die Hydrolyse des letzteren Salzes geringer ist, findet seinen Grund in dem Vorhandensein von überschüssiger freier Borsäure (vgl. S. 32), die die Hydrolyse zurückdrängt. Für die schwächeren Basen muß die Hydrolyse einen noch größeren Betrag erlangen (Ammoniumborat) und führt event. zur Ausfällung der schwerlöslichen Metallhydroxyde oder Oxyde.

Besitzt ein Metall, dessen Hydroxyd schwerlöslich ist, auch ein schwerlösliches Borat, so wird es unter Umständen möglich sein, aus einer Lösung seines Salzes durch Boratzusatz ein Gemenge seines Borats und seines Hydroxyds auszufällen, da in einer Boratlösung sowohl BO_2'- wie OH'-Ionen enthalten sind. Das Verhältnis von $(OH'):(BO_2')$ muß im gleichzeitigen Gleichgewicht mit Metalloxyd und Borat gleich dem Verhältnis ihrer Löslichkeitsprodukte L_0 resp. L_b sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann nur ein Bodenkörper ausfallen. Welcher von beiden sich abscheidet oder ob beide ausfallen, lehrt folgende allgemeine Überlegung.[153b]) Das Metall sei einwertig und werde mit M bezeichnet. Hätte M eine andere Wertigkeit, so würde das Resultat der Rechnung in keiner Weise verändert werden. Sind Hydroxyd und Borat Bodenkörper, so muß die Lösung gleichzeitig den beiden Bedingungen genügen:

$$1.\quad (M^\cdot)(OH') = L_0,$$
$$2.\quad (M^\cdot)(BO_2') = L_b.$$

Ferner verlangt das Dissoziationsgleichgewicht der Borsäure sowie das des Wassers, daß noch außerdem

$$3.\quad (H^\cdot)(BO_2') = k_b(HBO_2),$$
$$4.\quad (H^\cdot)(OH') = k_w.$$

Durch Kombination dieser 4 Gleichungen folgt dann

$$(HBO_2)\,L_0\,k_b = L_b\,k_w \text{ und}$$
$$(HBO_2) = \frac{L_b\,k_w}{L_0\,k_b} = \frac{L_b}{L_0}\cdot\frac{1{,}2\cdot 10^{-14}}{1{,}7\cdot 10^{-9}} = 0{,}71\cdot 10^{-5}\frac{L_b}{L_0}.^{*)}$$

Phasentheoretisch stellt ein solches heterogenes Gleichgewicht zwischen 3 Stoffen (Oxyd, Borsäure, Wasser) in 4 Phasen ein System mit einer Freiheit (Temperatur) dar.

Es gibt also nur eine bestimmte Borsäurekonzentration, bei der beide Bodenkörper nebeneinander existieren können. Wird sie überschritten, so verschwindet das Oxyd, wird sie nicht erreicht, so kann kein Borat am Boden liegen. Der Faktor $L_b:L_0$ wird vermutlich stets größer als 1 sein, da die Borsäure eine stärkere Säure als das Wasser ist und nach der Elektroaffinitätstheorie die Löslichkeitsprodukte der Borate daher im allgemeinen größer als die der Hydroxyde resp. Oxyde sein werden. Andererseits darf $L_b:L_0$ nicht zu groß sein, um Oxyd und Borat gleichzeitig zu erhalten, weil nämlich bei größerer Löslichkeit des Borats die hydrolytisch abgespaltene Borsäurekonzentration (HBO_2) im Falle der Sättigung an Borat die Sättigungsgrenze der Borsäure übersteigen würde, oder mit anderen Worten, ein schwerlösliches Oxyd würde zur Erzeugung der Sättigungskonzentration von leichtlöslichem Borat mehr Borsäure erfordern, als die Lösung aufzunehmen vermag.

Ein Beispiel wurde von Abegg und Cox[153b]) im Silberborat gefunden. Für Silber ist $L_0 = 3{,}2\cdot 10^{-8}$, so daß

*) Bei 25°. Bei höherer Temperatur wächst k_w und damit auch die Konzentration der hydrolytisch gebildeten HBO_2.

$$(HBO_2) = L_b \cdot 2{,}2 \cdot 10^2$$

wird. In der Tat ging die Konzentration der Borsäure (HBO_2) stets auf den Wert 0,078 Mol/l, sowohl, wenn man $AgBO_2$ mit Wasser hydrolysierte, wobei sich Oxyd abschied, wie auch bei der Einwirkung konzentrierterer Borsäurelösung auf Ag_2O. Darnach ergab sich $L_b = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$.

Bei höheren Temperaturen fällt aus Ag-Lösung und Borat nur Ag_2O. Allgemein kann man also sagen, daß auf nassem Wege nur solche Borate in fester Form gewonnen werden können, die selbst nicht sehr leicht und deren Oxyde resp. Hydroxyde zugleich nicht sehr schwerlöslich sind. Die Alkalien und alkalischen Erden genügen diesen Bedingungen, ihre Hydrolyse zeigt sich durch die basische Reaktion oder beim Ammoniumsalz durch den Geruch nach Ammoniak. Die schwerlöslichen Borate von Ca, Zn, Cd, Pb, Cu und Ag lassen sich durch Fällung erhalten, sind aber gemäß dem Obigen um so reicher an beigemengtem Oxyd, je schwerer löslich das Oxyd und je höher die Temperatur ihrer Fällung ist; sie sind daher meist nicht rein erhalten worden.

Die Borate sind teilweise sehr kompliziert zusammengesetzt, da sie sich von kondensierten Säuren ableiten (s. u). Klassifizierungsversuche sind von Wurtz[169]), Ditte[170]) und Le Chatelier[171]) unternommen worden, sind aber nicht erschöpfend. Die borsauren Salze der schwachen Kationen können fast nur durch Schmelzen von Borsäureanhydrid mit dem Metalloxyd gewonnen werden; da sie durch Wasser hydrolytisch gespalten und durch Säuren (auch schon Kohlensäure an feuchter Luft) zersetzt werden. Die Alkaliborate sind leicht in Wasser löslich; sie absorbieren Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff und treiben Ammoniak aus. Bei hoher Temperatur schmelzen alle Borate und erstarren beim Abkühlen zu — manchmal gefärbten — Gläsern. Bei starkem Erhitzen verlieren sie die gesamte Säure und hinterlassen die kristallisierten Oxyde.

Folgende Metaborate sind bekannt: $NaBO_2$, KBO_2, NH_4BO_2, $Ca(BO_2)_2$, $Sr(BO_2)_2$, $Ba(BO_2)_2$, $Mg(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2$ (?), $Pb(BO_2)_2$, $AgBO_2$.

Die Anionen der Borsäure. Dehydratation und Selbstkomplexbildung. Während die freie Säure nur sehr wenig Ionen aufweist, erhält man aus dem Studium der Salze Aufschlüsse über ihre Natur.

Aus den Lösungen der Borate treten teils feste Salze vom Typus $Ag^{\cdot}BO_2'$ (Metaborate) auf, teils solche wie $Ca^{\cdot\cdot}(BO_2')_2 \cdot 2H_2O$ oder wahrscheinlich $Ca^{\cdot\cdot}(H_2BO_3')_2$ (primäre Orthoborate), teils, bei Borsäureüberschuß, noch andere wie $Na^{\cdot}_2B_4O_7''$ (Tetraborate), sowie mancherlei weitere, mehr oder weniger gut definierte Typen. Diese Tatsachen erfordern die Annahme, daß in den Boratlösungen alle diese Anionen-Arten gleichzeitig nebeneinander bestehen. Das Borat Anion besitzt also analog denen zahlreicher anderer sehr schwacher Säuren, wie z. B. Phosphorsäure und Kieselsäure, eine stark ausgeprägte Tendenz zur Bildung komplexer und selbstkomplexer Molekelarten. Jedoch beteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der Borsäure und der Phosphorsäure bezüglich der Komplexbildung. Denn die verschiedenen komplexen Molekelgattungen der Borsäure befinden sich stets im beweglichen Gleichgewicht miteinander, während Verbindungen wie H_3PO_4, HPO_3, $H_4P_2O_7$ in wässriger Lösung einzeln beständig sind.*) Dies zeigen die Gefrierpunkts-

*) Wie sich die Kieselsäure in dieser Beziehung verhält, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden, weil die verschiedenen Silicat-Ionen ebensowenig wie die verschiedenen Borat-Ionen durch charakteristische Reaktionen ausgezeichnet sind.

erniedrigungen wässriger Borsäurelösungen; sie sind nämlich nach Kahlenberg und Schreiner[129]) dieselben, gleichgültig, ob die Lösungen aus äquivalenten Mengen H_3BO_3, HBO_2 oder $H_2B_4O_7$ hergestellt sind, wie auch analytisch gleiche Boratlösungen sich kryoskopisch nicht unterscheiden, mögen sie aus $NaBO_2$, $Na_2B_4O_7$ oder H_3BO_3 und NaOH hergestellt sein. Die Komplexbildung der Borsäure wurde im Breslauer Laboratorium näher untersucht. Nach Auerbach[130]) zeigt nämlich die Verteilung unzureichender Mengen einer Base zwischen Borsäure und arseniger Säure, deren Stärken bekannt sind, daß die Borsäure erheblich mehr als die berechnete Menge Salz zu bilden vermag; es entstehen Anionen verschiedener Polyborsäuren, die bedeutend stärker als gewöhnliche Borsäure sind und bei Sättigung an Borsäure vorwiegend oder durchschnittlich Komplexe mit 5 B-Atomen zu enthalten scheinen; daneben sind unter diesen Umständen nur etwa 7 Proz. sämtlicher Anionen Monoborat-Ionen. Bei Verringerung des Borsäureüberschusses nimmt zunächst die Komplexität der Polyborat-Ionen, dann erst ihre Menge ab.

Damit stimmt überein die Löslichkeitserhöhung von Borsäure durch Borat, wie folgende Zahlen von Mac Lauchlan[130]) zeigen:

Löslichkeit von Borsäure in Borax 25° (Mol/Liter)

$Na^·$	= 0	0,05	0,10	0,15	0,20
Titrierbare Borsäure*) . . .	= 0,885***)	1,075	1,25	1,37	1,51
Gesamtborgehalt	= 0,885	1,125	1,35	1,52	1,71
Gebundenes Bor**): $Na^·$ . .	= —	4,8	4,65	4,2	4,1

Über die Stärke der Polyborsäuren entnimmt Auerbach unter Berücksichtigung der ebenfalls vorhandenen Selbstkomplexbildung der arsenigen Säure seinen Messungen, daß in der an Borsäure bei 25° gesättigten Lösung das Ionenprodukt der Polyborsäure $2{,}1 \cdot 10^{-8}$, oder, da die Konzentration der undissoziierten Polyborsäure sehr gering ist, ihre Dissoziationskonstante noch viel größer sein muß, also um mehrere Zehnerpotzenzen größer als die der Monoborsäure. Nahezu dasselbe folgt aus einer Messung von Mac Lauchlan, wobei eine 0,2 n-Natriumboratlösung mit H_3BO_3 und mit H_2S gesättigt und die Verteilung des Natrons zwischen beiden Säuren bestimmt wurde. H_2S hatte von dem Natron nur den Bruchteil 0,115 bekommen, während es nach dem Affinitätsverhältnis (s. S. 29) 0,81 hätte bekommen sollen, wenn Borsäure in ihrer gesättigten Lösung ebenso schwach wie in verdünnter wäre. Sie wirkt hier mit der Konstante $2{,}9 \cdot 10^{-8}$.

Auch P. Mueller[136]) bestätigte diese Befunde, als er mittels Verteilungsversuchen die aktive Masse der freien Borsäure in gemeinsamen Lösungen von Borsäure und Borat maß. Beim Ausschütteln der wässrigen Lösungen mit i-Amylalkohol geht nämlich nur Säure in diesen über und zwar proportional der in der wässrigen Lösung nicht in Gestalt von Borat oder Polyborat gebundenen Menge. So ergibt sich z. B. über die Lösungen von Borax $Na_2B_4O_7$, daß sie selbst in ziemlicher Verdünnung noch nachweisbare Mengen

---

*) Aus Borax und zugesetzter Säure.
**) = Gesamtborgehalt vermindert um die Konzentration 0,885 der freien Borsäure.
***) Die Zahlen von Auerbach S. 34 und von Herz S. 28 sind diesem Werte vorzuziehen.

von Polyborat enthalten und nicht völlig in Metaborat und freie Borsäure gespalten sind; die Menge der freien Borsäure nimmt mit steigender Konzentration nur sehr langsam zu, d. h. es werden immer wachsende Mengen zu Polyboratbildung verbraucht:

Konstitution von Boraxlösungen (25°):

Konzentration des Na˙	= 0,050	0,099	0,206	Mol/Liter.
Konzentration der freien Borsäure	= 0,043	0,058	0,066	
Borsäure in Polyborat gebunden	= 0,007	0,041	0,140	

Auch Mueller fand übrigens, daß die Verhältnisse sehr kompliziert liegen, insofern sicher mehrere Typen von Komplexen gleichzeitig entstehen.

Zu gleichen Resultaten führen Gefrierpunktsmessungen. Noyes und Whitney[172]) fanden nämlich folgendes:

Gefrierpunkte von KOH-Lösung mit H_3BO_3-Zusatz.
$H_3BO_3 : KOH = c.$
Konz. KOH = 0,465

c =	0	1/3	1	2	2,5	2,5—3
Δ =	1,660°	1,625°	1,505°	1,200°	1,210°	1,220°

Konz. KOH = 0,233

c =	0	1/3	2/3	1
Δ =	0,812°	0,797°	0,796°	0,792°

Löst man also Borsäure in Kalilauge resp. Natronlauge bis zu äquivalenten Mengen, dann wird der Gefrierpunkt der Lauge nur wenig verändert. Es muß also das Salz $NaBO_2$ resp. NaH_2BO_3 entstehen.

Das bei weiterem Zusatz von Borsäure erfolgende Ansteigen des Gefrierpunktes zeigt eine Verringerung der Molzahl an, indem die überschüssige Borsäure mehrwertige Polyborat-Ionen (z. B. Tetraborat $B_4O_7'' = 2\,BO_2' + B_2O_3$) bildet und so nicht nur selbst für den Gefrierpunkt unwirksam wird, sondern sogar die Wirkung der einwertigen BO_2'-Ionen durch ihre Assoziation verringert. Die Einwertigkeit der Borat-Ionen ist hierdurch sichergestellt. Die gegenteilige Ansicht Waldens[173]), der zweiwertige Ionen B_2O_4'' annahm, gründete sich darauf, daß die Molarleitfähigkeit der Salze zwischen den Verdünnungen 32 und 1024 l die Werte $\mu_{1024} - \mu_{32} = 13{,}5$ (Borax) resp. 14,7 (Natriummetaborat) ergibt, also größer als der Wert 10 für einwertige Ionen ist. Der Unterschied ist aber zweifellos auf die Hydrolyse zurückzuführen.

Die thermochemischen Untersuchungen Thomsens[174]) können zur sicheren Entscheidung zwischen den beiden Molekularformeln nicht herangezogen werden; die aus den nachfolgenden Angaben ersichtliche Tatsache, daß, nachdem äquivalente Säuren- und Basenmengen zusammengebracht sind, bei weiterem Zusatz noch eine Wärmeentwicklung stattfindet, zeigt, daß die oben festgestellte Polyboratbildung exotherm verläuft. Für die Neutralisation von Natronlauge findet man folgende Wärmeeffekte:

1 NaOHaq + m H_3BO_3aq

m =	1/3	2/3	1	4/3	5/3	2	4	6
cal	1940	6820	10010	10305	10700	11100	12800	13600

Der ungewöhnlich große Temperaturkoeffizient der Borsäurelöslichkeit

(s. o.) deutet ebenfalls auf ein inneres, mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht in der Lösung hin.

Molekularzustand der freien Borsäure in wässriger Lösung. In salzfreien Borsäurelösungen ist trotz der vorhandenen Tendenz zur Selbstkomplexbildung die Konzentration der Borat-Ionen zu klein, als daß sich nachweisbare Mengen von Komplex bilden könnten. Die sehr geringe elektrische Leitfähigkeit beweist dieses. Zur Gewinnung weiterer Aufschlüsse hat Skirrow[140]) Dampfdrucke von Borsäurelösungen bestimmt. Darnach steigt der Partialdruck der Borsäure erheblich langsamer, als ihre Konzentration in der Lösung. Nach seinen Angaben konvergiert mit steigender Konzentration der Lösung der Partialdruck bei 92,8° annähernd zu 0,02 Mol H_3BO_3 auf 100 Mol H_2O-Dampf, da eine Lösung von 0,66 g pro Liter aus einer solchen von 170 g pro Liter überdestilliert. Skirrow nimmt an, daß nur Molekeln H_3BO_3 verdampfen und die konzentrierten Lösungen (entsprechend ihrem Dampfdruck) relativ wenig dieser Molekelart neben beträchtlichen Mengen polymerisierter Formen enthalten. Dem widerspricht aber:

1) daß Kahlenberg und Schreiner[129]) bei den Gefrierpunkten allerdings in ziemlich verdünnter Lösung vollkommen normales Molargewicht finden:

Gefrierpunkte von Borsäurelösungen:

1. Konzentration H_3BO_3	0,25	0,167	0,126 Mol/l
2. Depression Δ	0,489°	0,327°	0,247°
3. berechnete Konzentration $\Delta/1{,}85$ . . .	0,27	0,177	0,133;

bei erheblicher Assoziation müßte die berechnete Konzentration (Reihe 3) geringer als die mit dem normalen Molargewicht 62 bestimmte sein;

2) zeigen die von Fox[70]), P. Mueller[136]) und Auerbach[130]) bestimmten Verteilungskoeffizienten, daß von größten Verdünnungen an bis zur Sättigung strenge Proportionalität zwischen den Konzentrationen der Borsäure in Wasser und i-Amylalkohol besteht, also kein Assoziationsgleichgewicht im Wasser herrschen kann, da dies durch die Verdünnung verschoben werden müßte. Auch von der Temperatur ist das Verteilungsgleichgewicht fast unabhängig, was als Merkmal eines invariablen Molekularzustandes gilt.

Verteilungskoeffizient Borsäure zwischen Wasser und Amylalk. (25°):

Konz. im Wasser:	0,065	0,126	0,197	0,266	0,372	0,895 gesätt.
Konz. im Amylalk.:	0,0198	0,037	0,0595	0,0766	0,110	0,267
Wasser/Amylalk.:	3,27	3,40	3,30	3,47	3,37	3,35
						Mittel: **3,35**

Nach Mueller ist das Verteilungsverhältnis im Mittel:

15°	25°	35°
3,37	3,34	3,31.

Da die obigen Ergebnisse, wie man sieht, noch keineswegs eindeutige Schlüsse gestatten, so erfordert die Frage nach dem Molekularzustand der konzentrierteren Borsäurelösungen zu ihrer Entscheidung weitere Versuche, doch entspricht es den sichersten der obigen Ergebnisse, anzunehmen, daß die wässrigen Lösungen so gut wie ausschließlich Molekeln mit 1 Atom B, also HBO_2 oder H_3BO_3 enthalten. Um zwischen diesen beiden zu entscheiden, liegt bisher keine Möglichkeit vor.

Komplexbildung mit anorganischen Stoffen. Der starken Neigung der Borsäure zur Selbstkomplexbildung und Dehydratation tritt eine lebhafte

Tendenz zur Bildung von Komplexen mit fremden Molekelarten zur Seite. Die wichtigsten anorganischen komplexen Boratverbindungen werden im folgenden besprochen:

Borphosphorsäure. Beim Zusammenschmelzen von Phosphorsäureanhydrid mit Borax erhielt Primault das Natriumsalz des Komplexanions $P_2B_2O_{10}'''' = B_2O_3 \cdot P_2O_7''''$.

Borarsensäuren. Arsenige Säure löst sich leicht in konzentrierter Boraxlösung auf und bildet beim Abkühlen der zur Sirupdicke eingedampften Lösung auf 0^0 strahlig kristallinische Massen, indem wahrscheinlich Salze von Arsenborsäureanionen vorliegen.[176] Bei der Mischung von Borsäure, arseniger Säure und einer zur Sättigung ungenügenden Menge von Natronlauge stellen sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden einfachen Säuren, mehreren komplexen Säuren und ihren Salzen her.[177]

Borwolframsäuren. Es scheinen drei verschieden zusammengesetzte Anionen zu existieren. A. Borowolframsäure: wird ein Teil neutrales Natriumwolframat mit anderthalb Teilen kristallisierter Borsäure in siedendem Wasser zusammen gelöst, so scheiden sich beim Erkalten zunächst Natriumpolyborate ab, während schließlich eine sirupöse Mutterlauge zurückbleibt, die nach dem Eindampfen eine harzähnliche Masse darstellt. Behandelt man diese mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, so entsteht ein weißes Pulver, das sich in Wasser löst und im Vakuum große Kristalle von $Na_4B_2W_{14}O_{47} \cdot 29H_2O$ abscheidet. Ein Teil des Wassers gehört vielleicht zur engeren Konstitution. Die dem Anion $B_2W_{14}O_{47}''''$ entsprechende freie Säure kann aus dem Quecksilbersalz durch H_2S in wässriger Lösung gewonnen werden. Beim Eindampfen zersetzt sich die Säure, so daß sie nur in Lösung bekannt ist; dagegen sind noch die Kalium-, Barium-, Silber-, Natriumbarium- und Natriumstrontiumsalze beschrieben. B. Wolframborsäure: die Säure $H_4B_2W_9O_{32} \cdot 22H_2O$ entsteht beim Eindampfen einer Lösung von Borowolframsäure. Sie bildet etwas gelbliche, an feuchter Luft zerfließliche tetragonale Pyramiden, die bei 33 bis 50^0 flüssig werden. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther äußerst leicht löslich und hat in konzentrierter wässriger Lösung — ebenso wie ihre Salzlösungen — ein sehr hohes spez. Gew., so daß die Lösungen zur Trennung von Mineralien nach ihrer Schwere Verwendung finden.[178] Die Salze kristallisieren gut und sind leicht in Wasser löslich, bis auf das Quecksilbersalz, das wenig, und das Silber- und Thalliumsalz, die sehr schwer löslich sind. Manche Alkaloid- und Peptonlösungen werden durch das Anion $B_2W_9O_{32}''''$ gefällt. Es sind die Salze der Kationen $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bekannt. C. Kocht man saures Kaliumborat mit Wolframtrihydroxyd, so entsteht das Kaliumborduodeciwolframat $K_4H_4B_2W_{12}O_{43} \cdot 16H_2O$; außerdem sind das neutrale Kaliumsalz und das Bariumsalz noch bekannt. Die freie Säure des Anions $B_2W_{12}O_{43}^{VIII'}$ konnte nicht dargestellt werden. Bei diesen Reaktionen entsteht auch noch das Bariumsalz einer Bordeciwolframsäure, von der Formel $Ba_2B_2W_{10}O_{35} \cdot 16$ (20?) H_2O.[179]

Bormolybdänsäuren. Nach Berzelius löst sich Molybdänoxyd in Borsäurelösung auf; die Flüssigkeit gibt beim Erkalten eine milchige Trübung, deren Filtrat Kristalle liefert, die mit Alkalien ein gelbes Pulver und fast reine Borsäure geben.[180] Auf die Leitfähigkeit von Molybdänsäurelösungen ist Borsäure fast ohne Einfluß.[181]

Borvanadinsäure.[182]

Komplexbildung mit organischen Stoffen. Die Borsäure zeigt ihre Komplexbildungstendenz auch zahlreichen organischen Verbindungen gegenüber. Sie ist wie ein Nichtelektrolyt in vielen organischen Medien löslich, z. B. in Äther (100 g 0,077 g Borsäure, 100 g wassergesättigter Äther 0,188 g Borsäure[132])), in ätherischen Ölen und Kohlenwasserstoffen. In reinem Aceton ist die Borsäure wenig löslich, dagegen erreicht ihre Löslichkeit in einem Gemenge von 60 Wasser auf 40 Aceton ein Maximum.[126]) Auch in Salzlösungen (KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4) erfährt die Borsäure eine Löslichkeitserhöhung, die um so bedeutender ist, je schwächer das Anion des Salzes ist. Wahrscheinlich bilden sich also Verbindungen[133]), doch kann dies wegen der Schwäche der Borsäure keine Salzbildung unter Verdrängung der anderen Säure sein. Sicher auf der Bildung von Verbindungen beruht die Löslichkeit der Borsäure in organischen OH-haltigen Mitteln, zunächst den einfachen Alkoholen, dann aber auch den wässrigen Lösungen von Zuckern, OH-haltigen Säuren und Aldehyden. Die hier entstehenden Verbindungen sind stärker sauer wie die Borsäure, so daß sie titriert werden können. Die Wasserlöslichkeit der Borsäure und der OH'-haltigen Substanz ist gegenseitig erhöht.

Magnanini[134]) schließt aus Leitfähigkeitsmessungen, daß in der wässrigen Lösung von Mannit und Borsäure eine Verbindung von 3 Molekeln Borsäure und 1 Molekel Mannit existiere, die sich im Dissoziationszustand befindet. Ihre Menge und Leitfähigkeit ist bei konstanter Temperatur eine Funktion der Konzentrationen der Komponenten. Da diese keine oder fast keine Leitfähigkeit besitzen, so ist solche fast ausschließlich der entstandenen starken Säure zuzuschreiben. Den Einfluß der Konzentrationsvariation der beiden Komponenten zeigen folgende Zahlenbeispiele aus den Bestimmungen Magnaninis:

4 l Lösung enthalten 1 Mol H_3BO_3 + m Mol Mannit:

$m =$	1	$^3/_4$	$^2/_3$	$^1/_2$	$^2/_5$	$^1/_3$	$^1/_4$	$^1/_5$	$^1/_8$	$^1/_{10}$
$100\,\mu$*) $= 4k =$	120	94,9	85,4	65,0	54,2	45,8	34,7	29,5	19,3	16,4
$100\,\mu/m =$	120	127	128	130	135	138	139	148	154	164

4 l Lösung enthalten 1 Mol Mannit + b Mol Borsäure:

$b = 1$	$^3/_4$	$^2/_3$	$^1/_2$	$^1/_3$	$^1/_4$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
$100\,\mu$*) $= 4k$*) $= 120$	107	103	93,5	76,6	66,1	59,6	43,4
$100\,\mu/\sqrt[3]{b} = 120$	118	118	118	110	105	102	93,5

Gemäß der Größe von μ enthalten diese Lösungen in maximo nur $^1/_{300}$ Mol H·-Ion pro Liter. Hieraus folgt, daß die Leitfähigkeit annähernd proportional der Mannitkonzentration sowie der Kubikwurzel der Borsäurekonzentration ist. Aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich demnach der Schluß Magnaninis nicht rechtfertigen, sondern es müßte das Molverhältnis Mannit : Borsäure statt 1 : 3 im Gegenteil 1 : $^1/_3$ resp. 3 : 1 sein, entsprechend einer Reaktion 3 Mol Mannit + 1 Mol Borsäure = 3 Mol Komplex-Ion.**)

*) Originalzahlen in alten Quecksilbereinheiten.

**) Die Konzentration der entstandenen Ionen darf allerdings nicht ohne weiteres der Gesamtkonzentration der entstandenen Verbindung gleich gesetzt werden; denn deren Titrierbarkeit könnte ebensogut einer Säure von einer relativ schwachen Dissoziation wie Essigsäure herrühren, verlangt also keineswegs vollständige Ionisation.

Da hiernach jedes Komplex-Ion $^1/_3$ Atom Bor enthalten müßte, so ist diese Deutung unmöglich.

Ganz andere Resultate ergeben denn auch die Messungen der Gefrierpunkte von Borat mit Mannitzusatz von Kahlenberg und Schreiner[129]):

Gefrierpunktserniedrigungen von $4 NaBO_2 + m$ Mannit in v Litern.

	m = 0	2	4	6	8
v = 2,5	Δ = 1,292°	0,859°	0,852°	1,175°	1,562°
5	0,689	0,494	0,491	0,598	0,772
10	0,360	0,284	0,283	—	—

Hiernach würden annähernd von je $2 BO_2'$ zuerst 1 Mol, nachher nochmals 1 Mol Mannit quantitativ zu 1 Mol eines komplexen zweiwertigen Anions addiert werden.

Man kann demnach nur annehmen, daß die durch die Addition entstehenden Säuren keineswegs sehr starke sind, so daß die Additionsverbindungen im Falle der freien Säure zu erheblichem Bruchteil nicht ionisiert, daher der Leitfähigkeit (wie etwa die Essigsäure) keineswegs einfach proportional sind.

Durch Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht im Sinne der Spaltung der (leitenden) Verbindung verschoben. Da hierdurch der Leitfähigkeitszuwachs der größeren Ionenbeweglichkeit bei bestimmten Verhältnissen nahezu kompensiert wird, so repräsentieren solche („Magnaninische") Lösungen Elektrolyte fast ohne Temperaturkoeffizienten[134a]): 1 Mol Mannit (181 g) + 1 Mol Borsäure (62 g) pro Liter hat die Leitfähigkeit $k = 1{,}18 \cdot 10^{-7}$. Ähnlich sind die Verhältnisse in Lösungen von Borsäure und Dulcit. Auch hier steigt die Leitfähigkeit mit der Menge des zugesetzten Dulcits und sinkt bei zunehmender Verdünnung. Dagegen ist hier ein Schluß auf die Anzahl der verbundenen Molekelzahlen nicht angängig, weil infolge der komplizierteren Verhältnisse die Annahme der Existenz mehrerer Verbindungen gemacht werden muß, und der Dissoziationsgrad der verschiedenen Elektrolyte nicht sicher erkennbar ist. Ebenso verhalten sich Lösungen von Borsäure, denen Erythrit und Glyzerin zugesetzt ist, nur daß hier die Vermehrung der Leitfähigkeit geringer wie bei Mannit und Dulcit ist. Enthalten z. B. die Lösungen in zwei Litern 1 Mol Borsäure und 1 Mol der Alkohole, so ist die spezifische Leitfähigkeit von der Größenordnung der Essigsäure, nämlich in Kohlrausch-Holbornschen Einheiten für

Glyzerin	Erythrit	Mannit	Dulcit
k = 0,5151	0,898	7,11	$7{,}43 \cdot 10^{-4}$

Auch der Einfluß von Borsäure auf die Leitfähigkeit von Säuren wurde untersucht, und es konnte gezeigt werden, daß die Leitfähigkeiten von Säuren mit OH-Gruppen, wie Salizylsäure, Milchsäure, Glyzerinsäure, Gallussäure, Mandelsäure, Glykolsäure, alkoholische Weinsäure durch Zusatz von Borsäure erhöht werden, während dieser Zusatz bei OH-freien Säuren wie Essigsäure, Benzoesäure, Buttersäure, Bernsteinsäure unwirksam ist. Ebenso steigern OH-haltige aromatische Aldehyde die Leitfähigkeit.[135])

Ein Urteil über die Stärke der durch solche Additionen entstehenden Säuren im Vergleich zu Kohlensäure erlauben Angaben von Jehn[153d]) und von Sulzer[153e]), wonach aus $NaHCO_3$ durch Borsäure nur bei Zusatz von

Mannit, Erythrit oder Traubenzucker (nicht aber der Biosen Rohrzucker, Milchzucker) CO_2 entwickelt wird; auch Borax + Traubenzucker treibt CO_2 aus $NaHCO_3$ aus, nicht aber Borax + Mannit oder Erythrit. Wenn auch diese Angaben nicht so genau genommen werden dürfen, da die Konzentrationsverhältnisse nicht einflußlos sein können, so zeigen sie doch, daß Traubenzucker besonders stark acidifizierend wirkt.

Der Einfluß der Konzentration erhellt aus der sehr illustrativen Beobachtung, daß die basische Reaktion einer konzentrierten Boraxlösung durch Mannitzusatz in eine saure und diese durch bloße Verdünnung wieder in eine basische verwandelt werden kann.[129])

Löslichkeit in organischen Hydroxylverbindungen. Für eine Borsäure-Alkoholverbindung sprechen auch die eigentümlichen Löslichkeitsbeeinflussungen, welche die Borsäure in Amylalkohol durch Wasserzusatz erleidet. P. Mueller[136]) hat es wahrscheinlich gemacht, daß Borsäure und Wasser gemäß ihren aktiven Massen um die Reaktion mit dem Lösungsmittel Amylalkohol konkurrieren; die aktive Masse des Wassers wurde durch Schütteln des Amylalkohols mit Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration in meßbarer Weise variiert, die der Borsäure durch Sättigung konstant gehalten. Die im Amylalkohol gefundenen Mengen von Borsäure resp. Wasser wurden als Konzentrationen der resp. Alkoholverbindungen angesehen, die infolge des Alkoholüberschusses nur unwesentlich dissoziiert wären. Die Ergebnisse befriedigen das Massenwirkungsgesetz annähernd, wenn man neben einer Verbindung 1 Amylalkohol · $3H_2O$ Molekeln 1 H_3BO_3 · 2 Amylalkohol annahm. Einige dieser Zahlen enthält folgende Tabelle:

Borsäure gesättigte wässrige Schicht		Borsäure gesättigte Amylschicht		
NaCl	Borsäure	Mol H_2O	Mol Amyl.	Mol Borsäure
0,00	0,894	4,10	8,39	0,2640
0,945	0,866	3,55	8,49	0,2638
1,490	0,850	3,27	8,54	0,2689
2,355	0,833	2,86	8,59	0,2850
3,06	0,810	2,39	8,66	0,2891
3,57	0,807	2,15	8,70	0,3066
4,28	0,798	1,78	8,75	0,3210

Mueller hat auch die Löslichkeiten der Borsäure in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Butyl- und i-Amylalkohol, sowie in wässrigen Milchsäure-, Dulcit- und Mannitlösungen bei 25° bestimmt.

	Mol %	Borsäure Mol l		Mol %	Borsäure Mol l
1. Milchsäure . .	2,321	1,07	2. Glyzerin . . .	24,64	1,208
	6,819	1,61		46,75	2,132
	18,77	1,86		67,71	2,96
	36,33	2,08		90,58	3,78

	Mol %	Borsäure Mol/l		Mol %	Borsäure Mol/l
3. Mannit . . .	0,790	1,007	4. Dulcit . . .	0,065	0,8876
	0,810	0,015		0,130	0,9078
	0,945	0,029		0,260	0,9360
	1,585	0,136	Reines Wasser	—	0,898

Die Löslichkeitsverhältnisse der Borsäure in Gemischen von Wasser und einwertigen Alkoholen lassen die folgenden Figuren für Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Butyl, i-Amyl-Alkohol überblicken ($t = 25^0$).

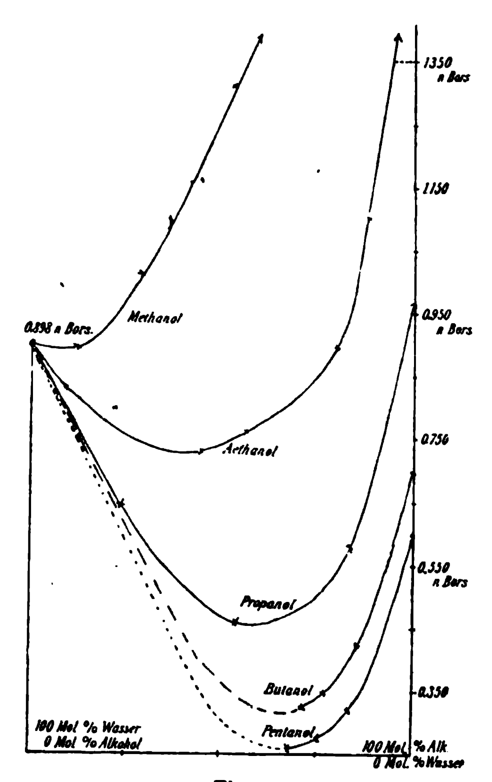


Fig. 1.

Die Fig. 2 wird aus der anderen erhalten, indem man für jedes Mischungsverhältnis die Löslichkeit der Borsäure nach der Mischungsregel aus den Löslichkeiten in den reinen Komponenten der Mischung berechnet und als (variable) Ordinateneinheit wählt, d. h. man dividiert die gefundenen H_3BO_3-Konzentrationen durch die berechneten.

Das durch den Wasserzusatz verkleinerte Lösungsvermögen der Alkohole gegen Borsäure läßt sich auch hier als die Verdrängung der Borsäure aus einer Alkohol-Borsäure-Bindung zugunsten einer Alkohol-Wasser-Bindung deuten. Die Reihenfolge der Beeinflussung beruht wahrscheinlich darauf, daß

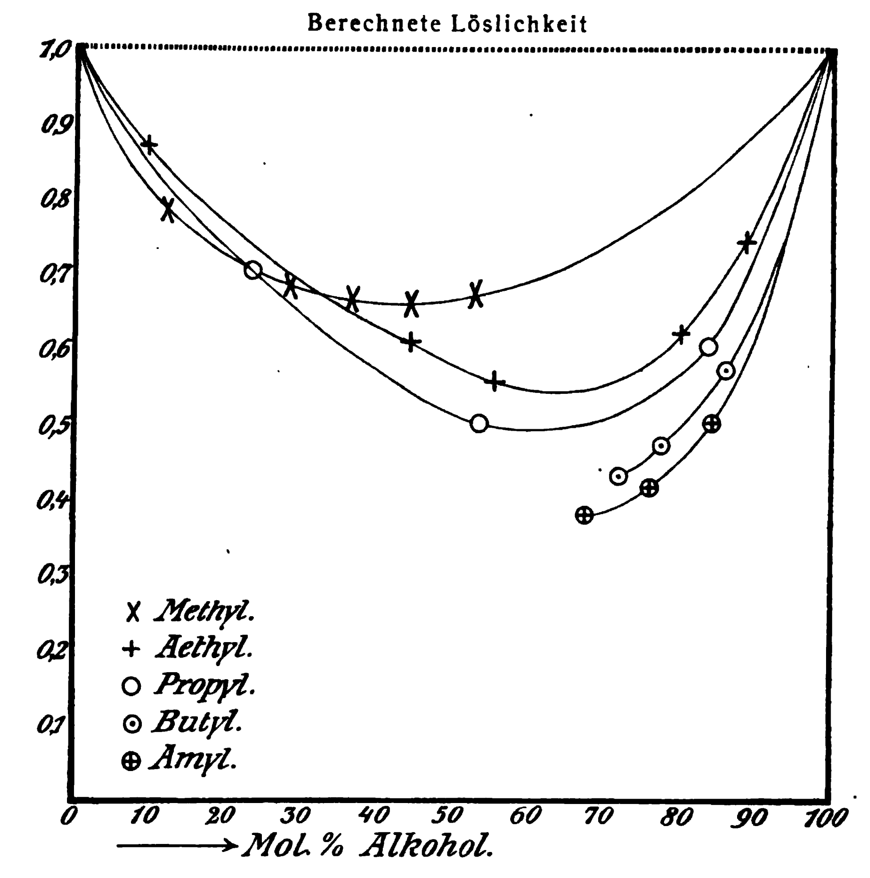


Fig. 2.

mit wachsendem C-Gehalt die Affinität des Alkohols zur Borsäure schneller als die zum Wasser abnimmt. Die begrenzte Mischbarkeit der Alkohole von 4 und 5C-Atomen mit Wasser läßt eine Bestimmung des gesamten Verlaufs der betreffenden Kurven nicht zu.

Auf der Bildung ähnlicher Verbindungen sind die Einflüsse zurückzuführen, die andere alkoholische organische Stoffe auf die Wasserlöslichkeit der Borsäure ausüben.

Für die Löslichkeit der Borsäure in Glyzerin hat Hooper[137]) für verschiedene Temperaturen ungefähre Angaben gemacht: 100 Tl. Glyzerin lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
20	24	28	33	38	44	50	56	61	67	73 g Säure

Für die Löslichkeiten in Glyzerin-Wasser-Gemengen bei 25° geben W. Herz und M. Knoch[138]) die folgende Tabelle, wo unter G die Gewichtsprozente Glyzerin und unter M die in 100 ccm gelöste Millimolmenge Borsäure steht:

G = 0	7,15	20,44	31,55	40,95	48,7	69,2	100
M = 90,1	90,1	90,6	92,9	97,0	103,0	140,2	390,3

Der Verteilungskoeffizient von Borsäure für Wasser : Äther bei 26° ist 34,2[132]) für Wasser : i-Butylalkohol 2,74 und Amylalkohol 3,35.[136, 70, 130])

Borbenzoesäure. Bei der Oxydation von Tolylborsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht die p-Borbenzoesäure $C_6H_4COOHB(OH)_2$. Dieselbe bildet weiße, glänzende, stark lichtbrechende Nadeln, die bei 225° schmelzen, in heißem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in kaltem Wasser, Äther und Benzol schwerer löslich sind. Beim schnellen Erhitzen zerfällt sie. Das Komplexion $C_7H_5BO_4$ trägt zwei negative Ladungen und bildet dementsprechend Salze: $BaC_7H_5BO_4 \cdot H_2O$; $Ag_2C_7H_5BO_4$ und ein basisches Bleisalz.[183])

Borzitronensäure. Scheibe[184]) beschreibt eine Mono-, eine Di- und eine Triborzitronensäure (1, 2, 3 Borsäure auf 1 Zitronensäure) und eine Bordizitronensäure (1 Borsäure auf 2 Zitronensäure) sowie zahlreiche Salze derselben.

Boressigsäure. Schützenberger[185]) erwähnt eine Verbindung von Borsäure und Essigsäure.

Bormilchsäure. Eine Lösung von Borsäure und Milchsäure zeigt eine starke Erhöhung der molekularen Leitfähigkeit und macht eine Komplexbildung beider Substanzen wahrscheinlich.[186])

Borsalizylsäure. Salizylsäure löst sich in wässriger Boraxlösung auf, indem das komplexe Salz $C_{14}H_{10}BO_7Na$ entsteht. Das Salz ist gegen Essigsäure beständig, wird dagegen durch Mineralsäuren und längeres Stehen mit Wasser zerlegt. Das komplexe Anion, $OB{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_6H_4COOH}{OC_6H_4COOH}}$ ist mit einer negativen Ladung versehen und bildet dementsprechend Salze: $C_{14}H_{10}BO_7Na$; $C_{14}H_{10}BO_7K$; $(C_{14}H_{10}BO_7)_2Mg$; $C_{14}H_{10}BO_7NH_4$; $(C_{14}H_{10}BO_7)_2Ba$; $(C_{14}H_{10}BO_7)_2Ba$. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällen Blei und Silberionen Niederschläge, während Zink-, Quecksilber- und Kupferionen keine Fällungen erzeugen.[187])

Borweinsäuren. Weinsäure erhöht die Leitfähigkeit der Borsäurelösungen, und zwar steigt die Leitfähigkeit mit dem Wachsen der Borsäuremenge. Aus den Veränderungen der Leitfähigkeiten einer Weinsäurelösung durch variable Borsäuremengen folgt, daß wenigstens eine Verbindung beider Substanzen in Lösung existieren muß.[186]) Im festen Zustande wurden beschrieben die Salze $NaBOC_4H_4O_6$; $Na_2BOC_4H_3O_6$; $Na_2(BO)_2C_4H_2O_6$; $KBOC_4H_4O_6$; $K_2BOC_4H_3O_6$; $K_2(BO)_2C_4H_2O_6$; $K_2BOC_4H_3O_6 \cdot NaBOC_4H_4O_6$; $BaBOC_4H_3O_6$; $Ba(BO)_2C_4H_2O_6$.[188]) Bortriweinsäure $B(C_4H_5O_6)_3 \cdot 3H_2O$ entsteht aus Borsäure und Weinsäure in leicht löslichen Prismen vom spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 26^0 30'$. Das Kaliumsalz $B(C_4H_4KO_6)_3 \cdot 1/_2 H_2O$ aus Borsäure und Weinstein zeigt ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 20^0 50'$.[189])

Über gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen Säuren berichten Pictet und Geleznoff.[190])

Auf der Bildung komplexer Anionen beruht auch die Tatsache, daß manche organische optisch-aktive Stoffe durch Zusatz von Borsäure eine beträchtliche Steigerung ihres Drehvermögens erfahren. Vielleicht tritt eine Ringbildung etwa im Sinne von $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-}{CO-}{>}BOH$ ein.[186, 191])

Verwendung. Borsäure hat als Kondensationsmittel bei organischen Synthesen Verwendung gefunden.[154]) Borax und Borsäure üben desinfizierende Wirkung aus[147]), ohne merklich ätzende Eigenschaften zu be-

sitzen und finden daher medizinische Anwendung. Vielleicht spielt dabei die Bildung von H·-Ionen durch Addition von organischen OH-haltigen Substanzen mit. Sie wurde daher auch zur Konservierung von Lebensmitteln benutzt und soll ohne Nachteil für den Organismus sein[145]), was nicht unwidersprochen geblieben ist.[146])

Nachweis und Bestimmung der Borsäure. Die Flüchtigkeit der Borsäure ist bereits (S. 27 u. 34) angegeben worden. Das Konzentrationsverhältnis $H_2O:H_3BO_3$ ist im Dampf ihrer wässrigen Lösungen erheblich geringer als in der Flüssigkeit, daher konzentriert sich die Lösung beim Verdampfen.[139]) Die Flüchtigkeit aus alkoholischen Lösungen ist erheblich größer wie aus wässrigen, da hier Borsäure nicht nur in freier Form, sondern auch in Gestalt von Estern in den Dampf übergeht. Wichtig als analytische Reaktion ist die grüne Flamme, mit welcher eine alkoholische Borsäurelösung verbrennt, indem sie sich als Ester verflüchtigt. Aus Boraten bilden sich die flüchtigen Ester natürlich erst nach dem Zusatz einer Säure. Diese Reaktion ist verschiedentlich modifiziert worden.[155]) Das Spektrum der durch Borsäure gefärbten Flamme zeigt drei helle Linien im Grün und eine im Blau.[156]) Das Spektrum, das man erhält, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre starke Flaschenfunken zwischen mit Borsäure getränkten Kohleelektroden überschlagen läßt, ist das der Bordiamanten (s. d.).[38]) Dasselbe kann zum Nachweis der Borsäure dienen. Versuche zur quantitativen Analyse des Bors durch spektroskopische Messungen machte Muraro.[157]) Die Borsäure und ihre Salze färben besonders bei Zusatz von Salzsäure Curcumapapier rotbraun; auch Helianthin, Methylorange, Tropäolin oo werden von Borsäure charakteristisch gefärbt.[158]) Ebenso gibt Curcumin und Oxalsäure eine charakteristische Färbung.[159]) Borsäure kann nicht mit Phenolphtaleïn durch starke Basen titriert werden, da die Acidität dieses Indikators erheblich im Vergleich zu der der Borsäure ist, so daß kein scharfer Umschlag eintritt. Dagegen wird diese Titration durch OH′ möglich, wenn ein großer Überschuß von Glyzerin, Mannit oder anderen mehrwertigen Alkoholen zugesetzt wird, da hierbei die oben besprochenen stärkeren komplexen Säuren entstehen.[160]) Eine jodometrische Titrationsmethode schlägt Jones[161]) vor; sie beruht auf der Gleichung $5KJ + KJO_3 + 6HBO_2 = 3J_2 + 6KBO_2 + 3H_2O$; siehe darüber Stock.[162]) Dieser Oxydationsvorgang verläuft jedoch entsprechend der obigen Gleichung nur bis zu einem sehr geringen Betrage. Die kleine H·-Ionenkonzentration der Borsäure reicht nicht dazu aus, das Oxydationspotential der JO'_3-Ionen soweit zu vermehren, daß ein quantitativer Ablauf der Reaktion stattfinden kann. Dies ist erst nach dem Zusatz von Mannit möglich, indem sich jetzt die stärkere, komplexe Mannitborsäure bildet. Dagegen ist Permanganat ein so starkes Oxydationsmittel, daß es bei alleiniger Anwesenheit von Borsäure Jodid zu Jod oxydiert.[175])

Borsäure kann auch polarimetrisch bestimmt werden, indem methylalkoholische Lösungen von d-Weinsäure mit Borsäurelösungen auf ein bestimmtes Volumen gebracht werden, und die Vermehrung des Drehvermögens bestimmt wird. Die Änderung des elektrischen Widerstands mit der Konzentration kann benutzt werden, um den Prozentgehalt zu berechnen[163]), doch erscheint dies nicht empfehlenswert, da bei der geringen Leitfähigkeit die kleinsten elektrolytischen Verunreinigungen das Resultat unbrauchbar machen können. Eine kolorimetrische Bestimmung ist von A. Hebebrand[164]) empfohlen worden und beruht auf den Färbungen, die eine Borsäurelösung

mit Curcuma ergibt im Vergleich mit anderen Borsäurelösungen von bekanntem Gehalt. Eine kolorimetrische Methode, die auf der Färbung durch Curcumin und Oxalsäure basiert, empfehlen Cassal und Gerran.[159]) Gewichtsanalytisch wird die Borsäure entweder indirekt durch Schmelzen mit Natriumcarbonat oder Chlorammonium-Chlormagnesiumgemisch bestimmt, wobei Gemenge von Natriumcarbonat und -borat oder Magnesia und Magnesiumborat entstehen, oder direkt als Fällung in Form von Borfluorkalium.[165]) Eine Bestimmung als Phosphat BPO_4 schlagen Mylius und Meusser[166]) vor, und Partheil und Rose[132]) gründen eine quantitative Methode darauf, Borsäure mit Äther zu extrahieren, den Äther im Exsikkator über Schwefelsäure zu verdunsten und die quantitativ zurückbleibende Borsäure zu wägen.

Perborsäure. In neuester Zeit werden auch zahlreiche Salze beschrieben, die sich von der Hyper- oder Perborsäure HBO_3 ableiten. Die Salze können entweder durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Alkaliperoxyden auf Borsäure oder Borate oder durch Elektrolyse von Boraten an der Anode erzeugt werden. Die Brauchbarkeit der zweiten Methode ist zweifelhaft. Perborate sind sehr energische Oxydationsmittel. Beim längeren Stehen werden sie merklich zersetzt.[192]) Aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ($\mu_{1024} - \mu_{32} = 9{,}4$) folgt, daß die Säure einbasisch ist und ihr infolgedessen die Molekularformel HBO_3 zukommt.[193]) In ätherischer Lösung scheint sogar freie Überborsäure zu existieren.[194]) Außerdem sind die Natriumsalze einer Säure $H_2B_4O_8$ [195]) und HB_2O_5 [196]) beschrieben worden.

Perborate. Ammoniumperborate. Das frisch gefällte Salz hat die Zusammensetzung $NH_4BO_3 \cdot 3H_2O$; nach eintägigem Trocknen über Schwefelsäure enthält es nur noch $^1/_2$ H_2O; mit Schwefelsäure entwickelt es Wasserstoffsuperoxyd; konzentrierte Säuren zersetzen es unter Abgabe von Ozon. In wässriger Lösung wird beim Erwärmen Sauerstoff und Ammoniak frei, während die Lösung Ammoniumnitrit enthält (Melikoff und Pissarjewsky). Tanatar beschreibt das Salz $NH_4BO_3 \cdot H_2O$ (s. a. Bruhat und Dubois[196])). Die Lösungswärme für ein Äquivalentgewicht ist bei 16,4° —9,025 cal; bei der Zersetzung mit Schwefelsäure werden 5,550 cal verbraucht. Die Zersetzungswärme des gelösten Salzes mit Schwefelsäure ist also + 3,475 cal. Nach Petrenko[197]) entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniumborat eine salzartige Verbindung von Ammoniumhyperborat mit Ammoniumsuperoxyd.

Natriumperborat, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ wird von Melikoff und Pissarjewsky und Tanatar als kristallisiertes Salz beschrieben.[196a]) Die Lösung des Salzes reagiert alkalisch; in der Wärme oder beim Zusatz von Schwefelsäure wird das Salz unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Die Lösungswärme beträgt für ein Äquivalent —11,564 cal bei 16,1°; die Zersetzung mit Schwefelsäure verbraucht 8,950 cal (Tanatar). In einer wässrigen Lösung befinden sich bei 25° nebeneinander borsaures Natrium, Natronlauge, Natriumperoxyd, Borsäure, Wasserstoffsuperoxyd und vielleicht Spuren von $NaBO_3$. Die Menge des Perborats wächst bei sinkender Temperatur, so daß die Lösung bei 0° fast nur $NaBO_3$ enthält.[194]) Es wird zur Benutzung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd empfohlen.[198]) Jaubert[195]) beschreibt den Perborax $Na_2B_4O_8 \cdot 10H_2O$ als schneeweißes Kristallpulver.

Bariumperborat, $Ba(BO_3)_2 \cdot 7H_2O$, stellt weiße, langsam unter Sauerstoffabgabe zersetzliche Flocken dar (Melikoff und Pissarjewsky).

Strontiumperborat, weiß, von wechselnder Zusammensetzung (Bruhat und Dubois).

Calciumperborat, dem Bariumsalz ähnlich (Melikoff und Pissarjewsky).

Magnesiumperborat, weiß, von wechselnder Zusammensetzung (Bruhat und Dubois, auch Pat. 165278 Kl. 12 i).

Zinkperborat, weiß, von wechselnder Zusammensetzung (Bruhat und Dubois, auch Pat. 165278 Kl. 12 i).

Kupferperborat zerfällt sofort unter Sauerstoffabgabe (Melikoff und Pissarjewsky).

Kobaltperborat. Bei der Einwirkung von $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen auf Perboratlösungen entweicht Sauerstoff unter Bildung von Co_2O_3 (Melikoff und Pissarjewsky).

Nickelperborat zerfällt sofort unter Sauerstoffabgabe; nach Bruhat und Dubois entstehen grüne basische Salze.

Uranylperborat, $(UO)BO_3$, ist gelb und wird aus Urandioxyd gewonnen (Bruhat und Dubois).

Borsulfid. Die dem Oxyd analoge Verbindung B_2S_3 entsteht beim Glühen von Bor in Schwefeldampf[3]) oder in Schwefelwasserstoff ohne merkliche Feuererscheinung, beim Erhitzen von Bor mit Bleisulfid[4]), bei der Behandlung von Borsäure mit Kohle und Schwefelkohlenstoff[199]), von Boraten mit Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur[200]) oder durch Einwirkung von Borjodid und Schwefel bei 440°.[201]) Das Borsulfid kann entweder in gut gekühlten Vorlagen aufgefangen werden oder sublimiert an die kälteren Wandteile des Gefäßes. Nach Wöhler und Deville ist es eine weiße, glasartige Masse, nach Fremy kommen auch seidenglänzende Metallbüschel vor. Moissan beschreibt es als feine Nadeln, deren spez. Gew. nahe 1,55 ist, und die bei 310° zu schmelzen beginnen. Die Bildungswärme des Sulfids aus seinen Elementen berechnet Sabatier[202]) zu $(B_2, S_3) = 82600$ cal. Im Wasserstoffstrom ist es schmelzbar, im Schwefelwasserstoffstrom (ähnlich wie Borsäure im Wasserdampf) ist es flüchtig, was wohl auf die Entstehung einer Verbindung zurückzuführen ist, und besitzt einen unangenehmen, stechenden Geruch. Mit Wasser entsteht Borsäure und Schwefelwasserstoff: $B_2S_3 + 3H_2O$, aq $= B_2O_3$ aq $+ 3H_2S + 57800$ cal[202]), mit Alkohol und Äther schwefelhaltige Verbindungen. In Phosphortrichlorid ist es etwas löslich und kristallisiert daraus in feinen Nadeln. Durch Chlor wird es bei gewöhnlicher Temperatur, durch Jod gar nicht zersetzt. Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium zersetzen das Sulfid; Ammoniak vereinigt sich mit demselben zu $B_2S_3 \cdot 6NH_3$ [78]), [201]), [203]); Chloride von Phosphor, Arsen und Antimon geben unter Zersetzung Doppelchloride.[201]) Mit Borchlorid und Borbromid bildet es die kristallisierten Verbindungen $B_2S_3 \cdot BCl_3$ und $B_2S_3 \cdot BBr_3$.[203])

Läßt man Borjodid und Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung aufeinander wirken, so scheidet sich nach Moissan ein Pentasulfid B_2S_5 in Kristallen ab, die das spez. Gew. 1,85 haben und bei 390° schmelzen. Beim Erhitzen im Vakuum zerlegt es sich in Schwefel und Bortrisulfid; ebenso wird es durch Silber und Quecksilber in Metallsulfid und Bortrisulfid verwandelt. Mit Wasser entsteht Borsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel.[201]) Merkwürdigerweise konnte dieser Stoff nie frei von Jod (10—15 Proz.) erhalten werden; stets aber entsprach das Verhältnis B:S der Formel B_2S_5. Trotzdem gibt Moissan an, einen bestimmten Schmelzpunkt beobachtet zu haben. Eine

nähere Untersuchung wäre daher wünschenswert, zumal die Verbindung besonderes Interesse verdient, da sie auf eine mögliche 5-Wertigkeit des Bors hinweist.

Sulfometaborsäure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Borbromid beginnt eine Reaktion, deren Beginn durch das Entweichen von Bromwasserstoff kenntlich wird. Die entstehende Lösung kann im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden. Es entsteht die Sulfometaborsäure, die, wie aus der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol folgt, in diesem Lösungsmittel die Molekularformel $H_2B_2S_4$ besitzt, da statt des berechneten Wertes 152 die Zahl 145 gefunden wurde. Sie bildet weiße Nadeln, die stark nach Schwefelwasserstoff riechen und von Wasser unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt werden; auch Alkohol und Äther zersetzen die Säure; sie ist aber in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Im geschlossenen Rohr beginnt die Sulfometaborsäure bei 120° zu schmelzen und bildet bei 135—140° eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Bei langsamem Erhitzen auf 300° bleibt zuletzt B_2S_3 zurück (Stock und Poppenberg[204])).

Sulfoxyborsäuren. Merz[205]) beschreibt die komplexe Säure $H_4B_{10}S_2O_{23}$, Schultz-Sellack[206]) $H_2B_2S_3O_{13}$ und Gustavson[207]) B_2SO_6 ($B_2O_3 \cdot SO_3$). D'Arcy[208]) konnte die von Merz und Schultz-Sellack beschriebenen Verbindungen nicht erhalten, dagegen eine Verbindung $H_3BO_3 \cdot 3SO_3$, die vielleicht als $B(HSO_4)_3$ aufzufassen ist. Borsulfatmetalle von der vermuteten Konstitution

$$SO_2\begin{matrix} \diagup O-B=O \\ \diagdown OM \end{matrix}$$

werden durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit primären Sulfaten hergestellt und zur Gerberei technisch verwendet.[209])

Borselenid. Erhitzt man amorphes Bor in einem Strom von trockenem Selenwasserstoff oder in Selendampf bis fast zum Erweichen des Glases, so entsteht eine gelblich-graue ungeschmolzene Masse oder ein hellgelber Beschlag von B_2Se_3, das durch Wasser stürmisch in Borsäureanhydrid und Selenwasserstoffgas zersetzt wird (Sabatier[210])).

Borstickstoff. Der Borstickstoff BN wurde von Balmain[211]) beim Erhitzen von Borsäure mit Cyanverbindungen entdeckt und für ein dem Cyan ähnliches Radikal Äthogen angesehen. Erst Wöhler[212]) erkannte die richtige Zusammensetzung. Borstickstoff entsteht bereits beim Weißglühen von amorphem Bor in Stickstoff oder bei Glühhitze in Stickoxyd, Ammoniak oder atmosphärischer Luft. Infolgedessen entstehen geringe Mengen Borstickstoff auch bei der Darstellung von kristallisiertem Bor durch Aluminium. Weiterhin entsteht es auch beim heftigen Weißglühen eines Gemenges von Borsäure mit Kohle in Stickstoffgas, wobei die Ausbeute durch Erhöhung des Druckes gesteigert wird.[213]) Bei dieser letzten Darstellungsmethode beobachteten Wöhler und Deville[4]) auch das Auftreten kleiner Kristalle, während sonst nur weiße Massen zu erhalten waren. Andere Darstellungsmethoden beruhen auf dem Glühen von Borax oder Borsäure mit Chlorammonium, Ferrocyankalium, Cyankalium, Cyanquecksilber, Mellon oder Harnstoff.[214]) Nach Martius[82a]) entsteht Borstickstoff beim Erhitzen von Borchlorid und Ammoniak in einer Ammoniakatmosphäre, nach Gustavson[71]) durch Erwärmen des Reaktionsprodukts

von Borchlorid und Äthylamin auf 200°. Zur Darstellung wird am besten ein inniges Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Borax und 2 Teilen Salmiak (oder 7 Teilen wasserfreiem Borax und 9 Teilen Harnstoff) in einem bedeckten Platintiegel geglüht und die ungeschmolzene fein zerriebene Masse mit viel salzsäurehaltigem Wasser gekocht und mit heißem Wasser ausgelaugt. Stets bleibt dem Borstickstoff etwas Borsäure beigemengt (Marignac, Wöhler). Zur Gewinnung in größerem Maßstabe empfehlen Moeser und Eichmann[215]) das Erhitzen von Bortrioxyd mit dem doppelten Gewicht Tricalciumphosphat in Ammoniak.

Der Borstickstoff BN stellt ein weißes, leicht amorphkörniges, talkartig anzufühlendes Pulver dar, das gegen andere Stoffe ziemlich indifferent ist. Es bleibt unverändert beim Erhitzen in Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Jod und Schwefelwasserstoff und schmilzt bei der Schmelztemperatur des Nickels noch nicht. In Berührung mit einer Flamme phosphoresziert der Borstickstoff grünweiß; diese Phosphoreszenz wird in einer Chloratmosphäre stärker. Bei starkem Erhitzen in Chlor entsteht langsam Borchlorid. In Wasserdampf bildet sich schon bei gelinder Glühhitze oder im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser bei 200° sowie beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak und Borsäure; ebenso zerfällt der Borstickstoff langsam durch heiße konzentrierte Schwefelsäure, rascher durch Flußsäure und durch Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 160—200°. Beim Schmelzen von Borstickstoff mit Kaliumcarbonat entsteht Kaliumborat und -cyanat ($BN + K_2CO_3 = KBO_2 + KCNO$). Die Oxyde von Blei, Kupfer, Quecksilber, Arsen, Antimon, Wismut und Cadmium werden beim Glühen mit Borstickstoff unter Bildung von Stickoxyden reduziert. Über einige weitere Eigenschaften siehe Moeser und Eichmann.[215])

Eine komplexe Verbindung Borstickstoffkalium erhält man nach Balmain[216]) durch Erhitzen eines Gemisches von Borsäureanhydrid und Cyankalium auf Weißglut. Es entsteht eine weiße, unschmelzbare, in Wasser und Kalilauge unlösliche Masse, die durch siedendes Königswasser in Kalium und Borstickstoff, durch Wasserdampf in Kali, Ammoniak und Borsäure zerlegt wird.

Nach Moeser und Eichmann[215]) erhält man, wenn man die Darstellung des Borstickstoffs bei möglichst niedriger Temperatur sich vollziehen läßt, nicht ein weißes amorphes Pulver (s. oben), sondern eine farblose Gallerte, die beim Eintrocknen eine harte spröde Masse liefert. Dieser Borstickstoff ist reaktionsfähiger als der zuerst beschriebene. Eine noch reaktionsfähigere Form des Borstickstoffs erhielten Stock und Blix[203]) aus Borimid oder seinem Chlorhydrat (s. d.) beim Erhitzen:

$$B_2(NH)_3 \cdot 3HCl = 2BN + NH_4Cl + 2HCl.$$

Dieser reaktionsfähige Borstickstoff verwandelt sich beim Erwärmen in die gewöhnliche Form.

Borimid. Das Kondensationsprodukt von Bortrisulfid und Ammoniak (s. o.) spaltet sich nach der Gleichung

$$B_2S_3 \cdot 6NH_3 = 3NH_4SH + B_2(NH)_3$$ (Stock und Blix[203])).

Dieses Borimid entsteht auch nach Joannis[217]) durch Zersetzung von Borchloridammoniak (s. d.). Das Imid ist ein weißes leichtes Pulver, das durch Wasser in Ammoniak und Borsäure zerlegt wird. In Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Mit Schwefel in flüssigem Ammoniak ergibt das Imid eine violettblaue Lösung, die beim Eindampfen einen

tiefblauen Körper abscheidet. Dieser kann als Reagens auf Schwefel dienen. Mit Salzsäure entsteht ein Chlorhydrat $B_2(NH)_3 \cdot 3HCl$, das ebenso wie das Imid beim Erhitzen Borstickstoff (s. d.) liefert (Stock und Blix[203]).

Boramid. $B(NH_2)_3$, entsteht nach Joannis[217]) durch Leiten von Ammoniak über Borchlorid bei niedriger Temperatur s. S. 24.

Borphosphide und -phosphojodide. Durch Erhitzen von $PH_3 \cdot BBr_3$ (s. S. 25) auf 300° entweicht Bromwasserstoff und es bleibt ein gelber Körper BP vom spez. Gew. nahezu 1 zurück. Er ist selbstentzündlich und wird in Wasser und Laugen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt. Wird Borphosphor im Wasserstoffstrom erhitzt, so entweicht langsam Phosphor; doch ist der Rückstand selbst nach stundenlangem Erhitzen noch phosphorhaltig und stellt wahrscheinlich ein beständigeres Phosphorbor dar (Besson[94]). Nach Moissan[218]) entsteht Borphosphor BP auch beim Erhitzen von Borphosphorjodid (s. d.) mit Wasserstoff auf 450—500°. Es entzündet sich bei 200° von selbst und geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 1000° in das beständigere B_5P_3 über.

Bortrijodid gibt in Berührung mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff ein kristallisiertes Borphosphorjodid BPJ_2. Durch Reduktion im Wasserstoffstrom entsteht PBJ und zuletzt BP (Moissan[219]).

Borphosphat. Borphosphorsäure. Durch Einwirkung von Borsäure und Phosphorsäure entsteht ein weißes Pulver von der Zusammensetzung BPO_4 $\left(\begin{matrix}BO \\ PO_2\end{matrix} > O \text{ Borylphosphat?}\right)$ Die Substanz ist in Wasser nur sehr wenig löslich, trotzdem rötet sie feuchtes Lackmuspapier, wird also durch Wasser merklich hydrolytisch zerlegt, da $H^{\cdot}$ entsteht. Sie scheint also Bor in Gestalt von Kationen $B^{\cdot\cdot\cdot}$, ähnlich anderen schwerlöslichen Phosphaten, zu enthalten. Von schmelzenden Alkalien oder deren Carbonaten wird es gelöst, auch durch Glühen mit Chlornatrium wird es in eine wasserlösliche Schmelze verwandelt.[220]) Dieser Körper kann zur quantitativen Borsäurebestimmung dienen.[166])

Borcarbid. Das Kohlenstoffbor B_2C_2 entsteht, wenn man durch ein Gemisch von schwach geglühter Borsäure und Kohlepulver einen Strom von 350 Amp. und 50 Volt hindurchschickt. Es entsteht eine glänzende, dem Graphit ähnliche schwarze Substanz, beim Erhitzen backt dieselbe zusammen, bei sehr hoher Temperatur schmilzt sie zu einer metallähnlichen Masse (Mühlhäuser[221]).

Die Borkohlenstoffverbindung B_6C wurde zuerst von Joly[36]) aus dem Hampeschen AlB_{12} (s. kristallisiertes Bor) gewonnen. Später erhielt es Moissan[222]) durch direkte Verbindung von Bor mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen oder durch Auflösung von Bor und Kohlenstoff in Eisen, Silber oder Kupfer und Erhitzen im elektrischen Ofen. Dieses B_6C ist gegen Kaliumchlorat und Salpetersäure beständig, und neben diesem scheint noch eine unbeständige Borkohlenstoffverbindung zu existieren. Das beständige B_6C bildet schwarze, glänzende Kristalle vom spez. Gew. 2,51 (Moissan) oder 2,542 (bei 17° Joly). Sie sind so hart, daß sie Diamanten polieren; selbst von Chlor und Sauerstoff werden sie unter 1000° nur langsam angegriffen.

Borsilicide. 5 Teile kristallisiertes Silicium und 1 Teil Bor werden im elektrischen Ofen durch einen Wechselstrom (600 Amp. 45 Volt) während 50—60 Sekunden erhitzt. Aus dem erhaltenen Regulus wird eine leicht zersetzliche Siliciumborverbindung und überschüssiges Silicium durch

Flußsäure und Salpetersäure gelöst und der Rückstand gereinigt. Die zurückbleibenden Kristalle sind ein Gemenge von SiB_3 und SiB_6. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird das SiB_3 zersetzt, während SiB_6 zurückbleibt; durch längeres Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird dagegen das SiB_6 zerstört und SiB_3 erhalten. Beide Verbindungen sind spröde und zeigen eine Härte zwischen 9 und 10. Sie leiten die Elektrizität, werden von Fluor bereits beim schwachen Erwärmen, von Chlor bei Rotglut, von Brom noch schwächer und von Jod fast gar nicht mehr angegriffen. Durch Stickstoff, Halogenwasserstoffsäuren, verdünnte Schwefelsäure werden sie nicht verändert, mit Platin geben sie bei Rotglut leicht schmelzbare Verbindungen, beim Erhitzen an der Luft überziehen sie sich mit einer bläulichen Oxydschicht. SiB_3 bildet rhombische, manchmal durchscheinende Täfelchen vom spez. Gew. 2,52. SiB_6 bildet stets undurchsichtige rundliche Kristalle vom spez. Gew. 2,47 (Moissan und Stock[223])).

Boride. Die Bormetalle oder Boride entstehen meist durch direkte Vereinigung der Komponenten bei hoher Temperatur. Manche der beschriebenen Stoffe stellen wohl keine chemischen Verbindungen, sondern mechanische Gemenge dar. Sie sind z. T. sehr hart und im Gegensatz zu den Carbiden gegen Wasser beständig. Ihre Besprechung erfolgt bei den Metallen.

Literatur.

1) Recherches physico-chimiques **1**, 276; **2**, 38; Gilb. Ann. **30**, 363; Ann. chim. **69**, 204.
2) Gilb. Ann. **35**, 440.
3) Pogg. Ann. **2**, 113.
4) Lieb. Ann. **101**, 113, 347; **105**, 67; Compt. rend. **43**, 1088; **44**, 342; **45**, 888; Ann. chim. [3] **52**, 63.
5) Ann. chim. [7] **6**, 296; Compt. rend. **114**, 392.
6) H. Jay, C. r. **121**, 896.
7) Compt. rend. **36**, 327; Journ. prakt. Chem. **59**, 182.
8) Groth, Tabell. Übersicht der Mineral. 1898, 79—81.
9) z. B. Frankland, Proc. Royal Soc. **25**, 165; Michaelis und Becker, Ber. **13**, 58; Copaux, Compt. rend. **127**, 719.
10) Moissan, Ann. chim. phys. [7] **6**, 296.
11) W. Hempel, Pharm. Centr. H. **38**, 847.
12) Dumas, Ann. chim. **31**, 376.
13) Wöhler und St. Claire-Deville; Geuther, Jenaer Ztschr. **2**, 209; J.-B. **1865**, 126.
14) Dragendorf, Chem. Centralbl. **1861**, 865.
15) Berzelius; Rawson, Ch. News **58**, 283.
16) Jones, Chem. Soc. **35**, 42; Phipson, Proc. R. Soc. **13**, 217; J.-B. **1864**, 192; Gattermann, Ber. **22**, 186; Cl. Winkler, Ber. **23**, 772; Maisch, Chem. Techn. Centr.-Anz. **7**, 359, 369, 379.
17) Moissan, Compt. rend. **114**, 392.
18) Moissan, Ann. chim. [7] **6**, 296.
19) W. Hampe, Chem. Ztg. **12**, 841.
20) E. H. Cowles, A. H. Cowles und Mabery, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **45**, 8.
20a) Ch. News **74**, 64.
20b) Amerik. Pat. 785962, Chem. Ztg. 1905, 424.
20c) Compt. rend. **29**, 545.
21) Compt. rend. **114**, 617.
22) Moissan, Compt. rend. **117**, 423.
23) Monath. f. Ch. **1880**, 792.
24) Compt. rend. **70**, 185, 252; Ann. chim. [5] **9**, 70.
25) Compt. rend. **112**, 862.
26) Ann. chim. [7] **7**, 568; Compt. rend. **116**, 924.

27) Proc. Roy. Soc. London **35**, 301; Chem. N. **47**, 138.
28) S. a. Ciamician, Wien. Anz. **1880**, 138. Genaue Abbildungen des Spektrums bei Hagenbach u. Konen: Atlas der Emissionsspektren. Jena 1905.
29) A. Ghira, Gazz. **5**, 452.
30) Duboin und Gauthier, Compt. rend. **129**, 217.
31) Lorenz, Lieb. Ann. **247**, 226.
31a) Wedekind u. Fetzer, Chem. Ztg. **29**, 1031; Binet du Jassoneix, Compt. rend. **141**, 191.
31b) S. a. Goldschmidt, Z. Elektrochem. **4**, 494.
32) Gattermann, Ber. **22**, 195; Cl. Winkler, Ber. **22**, 772.
33) Ch. C. 1904, I, 64.
34) Lieb. Ann. **183**, 75.
34a) J.-B. **1861**, 29.
34b) Lieb. Ann. **169**, 388.
35) Lieb. Ann. **183**, 83.
36) Compt. rend. **97**, 456.
37) J.-B. **1857**, 90; s. a. Sella, ebenda 89.
38) Eder und Valenta, Wien. Akad. Ber. **1893**.
39) Ann. **141**, 268; Compt. rend. **64**, 19.
40) J. chem. Soc. **35**, 41; **39**, 213; Ch. News **38**, 262; **43**, 141.
41) Proc. Chem. Soc. **17**, 152.
42) S. a. Sabatier, Compt. rend. **112**, 865.
43) Monatsh. f. Ch. **1880**, 792.
44) Ber. **22**, 195.
45) Ber. **23**, 772.
46) J. Davy, Phil. Transact. **1812**, 365; Ann. chim. **86**, 178; Ferrari, J. pharm. **19**, 48.
47) Schiff, Lieb. Ann. Suppl. **5**, 172.
48) Faraday, Lieb. Ann. **56**, 152.
49) Seguin, Compt. rend. **54**, 933.
50) Davy, Phil. Trans. **1812**, 369.
51) Basarow, Compt. rend. **78**, 1698; **79**, 483; Bull. soc. chim. **21**, 290; **22**, 8; Ber. **7**, 1121.
52) Hammerl, Compt. rend. **90**, 312.
53) Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. **24**, 171.
54) Rideal, Ber. **22**, 992.
55) Kuhlmann, Lieb. Ann. **39**, 220.
56) Besson, Compt. rend. **110**, 80.
57) z. B. Landolph, Compt. rend. **86**, 1463; Gasselin, Ann. chim. [7] **3**, 5.
57a) Compt. rend. **86**, 601.
58) Homeyer, Pharm. Ztg. **34**, 761.
59) Zeise, Schweigg. Journ. **32**, 306.
60) Zeitschr. analyt. Ch. **1**, 405.
61) S. a. Stolba, Chem. Centr. 1890, I, 211.
62) Montemartini, Gazz. chim. ital. **24**, I, 478.
63) Stolba, Chem. Centr. **1872**, 395; **1875**, 403.
64) Stolba, Chem. Centr. **1876**, 703.
65) Pogg. Ann. **58**, 503, **59**, 644.
66) Ber. **12**, 1583.
67) Lieb. Ann. **228**, 83.
68) Ber. **32**, 3349 und 3510.
69) Chem. Centr. **1902**, I, 1191.
70) Ztschr. anorg. Chem. **35**, 129.
71) Ber. **3**, 426; Ztschr. Ch. [2] **6**, 521.
72) Polytechn. J. **211**, 485.
73) Chem. Techn. Centr.-Anz. **7**, 359, 369, 379.
73a) Regnault, J.-B. **1863**, 70.
74) Compt. rend. **70**, 185.
75) Ztschr. phys. Ch. **12**, 768.

76) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **70**, 186; 1870. 1876. Ann. chim. [5] **9**, 70.

76a) Berthelot, Thermochimie **2**, 1897.

77) Compt. rend. **75**, 181, 1872.

78) Compt. rend. **135**, 1106.

79) Rideal, Ber. **22**, 992.

80) Besson, Compt. rend. **110**, 80 und 516.

81) Geuther, Journ. prakt. Chem. [2] **8**, 357.

82) Gustavson, Ztschr. f. Chem. N. F. **7**, 417.

82a) Martius, Lieb. Ann. **109**, 80.

83) Gautier, Compt. rend. **63**, 920. — Lieb. Ann. **142**, 286.

84) Nicklès, Compt. rend. **60**, 800. — Journ. prakt. Chem. **95**, 445.

85) Lieb. Ann. Suppl. **5**, 213.

86) Ber. **36**, 1833.

87) S. a. Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **73**, 563.

88) Journ. pr. Chem. [2] **18**, 371.

89) Ber. **14**, 914.

90) Compt. rend. **22**, 127. — Lieb. Ann. **60**, 191.

91) Gustavson, Ber. **2**, 661.

92) Compt. rend. **139**, 364. [920.

93) Compt. rend. **114**, 542. — Niclès, ebenda **60**, 800. — Gautier, ebenda **63**,

94) Besson, Compt. rend. **113**, 78, 772.

95) Compt. rend. **116**, 1521; **132**, 83 und 204.

96) Stock, Ber. **34**, 949.

97) Phil. Mag. **7**, 441; **8**, 12 und 191. — J. pr. Chem. **7**, 394.

98) Compt. rend. **112**, 717.

99) Besson, Compt. rend. **112**, 1001.

100) Besson, Compt. rend. **114**, 542. — Joannis, Compt. rend. **135**, 1106.

100a) Nach Carnelley, J. chem. Soc. **33**, 278.

101) Dumas, Ann. chim. **32**, 335.

102) de Luynes, Pol. Notizbl. **30**, 379.

103) Playfair und Joule, Soc. Mem. **3**, 57.

104) Ditte, Compt. rend. **85**, 1069, 1877.

105) Att. R. Ac. Lincei **2**, I, 358.

106) Regnault, Ann. chim. [3] **1**, 129.

107) Bloxam, J. Ch. Soc. **12**, 177; J.-B. **1859**, 71.

108) Ann. chim. [3] **22**, 211.

109) Lapschin und Tichanowitsch, Jahresber. **1861**, 51.

110) Tate, J. Ch. Soc. **12**, 160; J.-B. **1859**, 71.

111) Jannasch, Ber. **28**, 2822, und Gewichtsanalyse 1897.

113) Proc. Chem. Soc. **19**, 221 (1903).

114) Ztschr. anorg. Chem. **40**, 225 und 337.

115) Chem. Ind. **23**, 108.

116) Literatur: Payen, Ann. chim. [3] **1**, 247; Schmidt, Lieb. Ann. **98**, 273; Péchiney-Rangot, J. pharm. [3] **28**, 358 u. **29**, 16; Durval, Ann. chim. [3] **46**, 363; Casanti, Cimento **3**, 111; Wittstein, Repert. **72**, 145; Vohl, Dingl. Polytechn. J. **182**, 173; Bowring, N. Ed. Phil. J. **28**, 85 u. Lieb. Ann. **34**, 350; Thomson, Repert. **68**, 382; Erdmann, J. pr. Chem. **13**, 72; Kurtz, Dingl. Polytechn. J. **212**, 500; Gilbert, Dingl. Polytechn. J. **259**, 383. [892; Ber. **11**, 1690.

116a) Pogg. Ann. **57**, 604; Lieb. Ann. **68**, 122; **105**, 69; Suppl. **8**, 1; J.-B. **1854**,

117) Lunge, Dingl. Polytechn. J. **181**, 370; Gutzkow, Ztschr. f. Ch. **1874**, 457; Hobson, ebenda, **1884**, 422; Filsinger, ebenda, **1879**, 351; Krause, ebenda, **1876**, 516.

118) Patentbl. **21**, 712. Andere technische Verfahren Chem. Centr. Bl. **1894**, I, 64, 486; **1895**, II, 671; **1898**, I, 1181; **1901**, I, 547.

119) R.-P. 136181.

120) Pogg. Ann. **23**, 558.

121) Wien. Akad. Ber. **12**, 26.

122) J. pr. Ch. **90**, 457.

123) Ann. chim. [5] **13**, 67.

124) J. chem. Soc. **33**, 275.
124a) Zschimmer, Ztschr. Elektrochem. **11**, 629.
125) Arch. Apoth.-Vereins **7**, 50.
126) Ztschr. anorg. Chem. **41**, 315.
127) Siehe a. Herz, Ztschr. anorgan. Chem. **33**, 355; Auerbach, ebenda, **37**, 353.
128) Thermochem. Unters. III, 196.
129) Ztschr. physik. Chem. **20**, 547.
130) Auerbach, Ztschr. anorg. Chem. **37**, 353.
131) Herz, Ztschr. anorg. Chem. **33**, 355 u. **34**, 205.
132) Partheil u. Rose, Ber. **34**, 3611; Arch. Pharm. **242**, 478.
133) P. Bogdan, Ann. sciences de l'Univ. de Jassy **2**, 95. Ref. Chem. Centr. **1903**, II, 1.
134) Atti d. Acc. d. Lincei Rend. Roma **6**, 260, 411, 457; Gazz. chim. ital. **20**, 428, 441, 448, 453; **21**, II, 134, 215; Ztschr. physik. Chem. **6**, 58; **9**, 230; **11**, 281.
134a) Nernst, Ztschr. physik. Chem. **14**, 631 (1894).
135) Montani, Modena **1900**, 8. Ref. Ztschr. physik. Chem. **38**, 380.
136) Inaug.-Diss. Breslau 1905.
137) Ph. J. Tr. [3] **13**, 258.
138) Z. anorg. Chem. **45**, 268; s. a. [136]).
139) Koningh, J. Amer. Chem. S. **19**, 385.
140) Ztschr. phys. Ch. **37**, 84.
141) Tschijewsky, Bl. [2] **42**, 324.
142) Zschimmer, Chem. Ztg. **25**, 44 u. 67.
143) Berzelius, Schweigg. J. **23**, 161.
144) Merz, J. pr. Ch. **99**, 179; Ztschr. f. Ch. **1867**, 121.
145) Ztschr. f. gerichtl. Med. u. Sanitätswesen **19**, 83; Chem. Ztg. **1906**, 14.
146) Wiley, Centr.-Bl. **1905**, I, 1037; s. die Arbeiten des Kais. Gesundh.-Amts **1902**.
147) Arch. Hyg. **41**, 348. S. a. Bassenge, Ztschr. exp. Path. u. Therap. **2**, 113.
148) Malaguti, Ann. chim. [3] **37**, 206.
149) Wied. Ann. **30**, 631. S. a. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.
150) J. Chem. Soc. **77**, 5; Ztschr. phys. Chem. **32**, 137 (1900).
151) Ber. **35**, 216.
151a) Guertler, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 337 (1904).
152) Tissier, Compt. rend. **39**, 192; **45**, 411.
153) Popp, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 10.
153a) Ztschr. phys. Chem. **12**, 167 (1893).
153b) Abegg u. Cox, Ztschr. phys. Chem. **46**, 1 (1903); Ztschr. f. Elektrochem. **9** (1903), 892.
153c) Ztschr. phys. Chem. **43**, 495 (1903).
153d) Arch. Pharm. **25**, 250.
153e) D.-Amer. Apoth. Ztg. 1886, 596.
154) Deichler u. Weizmann, Ber. **36**, 547.
155) Lenher u. Wells, J. Amer. Ch. S. **21**, 417; Kämmerer, Ztschr. anal. Ch. **12**, 376; Malvern W. Iles, ebenda **18**, 269; Bornträger, ebenda **39**, 92; Castellana, Atti Accad. Lincei [5] **145**, 1619; Spindler, Chem. Ztg. **1905**, 566, 582; Ztschr. Unters. Nahr.-Genußm. **10**, 478; Mezger, Ztschr. Unters. Nahr.-Genußm. **10**, 243.
156) Simmler, Pogg. Ann. **115**, 250; Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **76**, 833.
157) Gazz. chim. **32**, I, 173.
158) Joly, Compt. rend. **100**, 103. S. a. Goske, Ztschr. Unters. Nahr.-Genußm. **10**, 242; Fendler, Apoth. Ztg. **20**, 757.
159) Cassal u. Gerraus, Chem. News **87**, 27.
160) Thomson, J. Soc. Chim. Ind. **12**, 432; Barthe, J. Pharm. Chim. [5] **29**, 163; Jörgensen, Pharm. Centr. H. **36**, 545; Ztschr. angew. Chem. **1897**, 5; Hönig u. Spitz, ebenda **1896**, 549; Beythien u. Hempel, Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußm. **2**, 842; B. Fischer, ebenda **3**, 17; Lührig, Pharm. Centr. H. **42**, 50; Copaux, Compt. rend. **127**, 756; J. Wolff, Ztschr. Nahrungs- u. Genußm. **3**, 600; **4**, 157; Ann. chim. anal. appl. **5**, 293; W. Herz, Z. anorg. Ch. **33**, 353; Windisch, Ztschr. Unters. Nahr.-Genußm. **9**, 641; Beythien, ebenda **10**, 283.
161) Am. J. Science Silliman [4] **7**, 147; Ztschr. anorgan. Ch. **21**, 169.

162) Compt. rend. **130**, 516.
163) Wynther Blith, Proc. Chem. Soc. **15**, 51.
164) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **5**, 55.
165) Neuere Arbeiten über diesen Gegenstand S. Krüß u. Reichle, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 111; Morse u. Burton, Amer. Ch. Soc. J. **10**, 2; Morse u. Horn, ebenda **24**, 105; Milton F. Schaak, J. Soc. Chem. Ind. **23**, 699; Gooch u. Jones, Ztschr. anorg. Ch. **19**, 417; Gooch, Amer. Ch. Soc. J. **9**, 23; Rosenblack, Ztschr. anal. Ch. **26**, 18; Gilbert, Ztschr. angew. Ch. **1893**, 531; Moissan, Compt. rend. **116**, 1087; Carnielli, Gazz. chim. ital. **31**, I, 544 u. a.; Sargent, J. Amer. Chem. Soc. **21**, 858.
166) Ber. **37**, 397.
167) Schaffgotsch, Pogg. Ann. **107**, 427; Bloxam, J. chem. Soc. **12**, 177; Merz J. pr. Ch. **99**, 179.
168) Ebelmen u. Bouquet, Ann. chim. [3] **17**, 63.
169) Dictionnaire de Chim. I, 366.
170) Compt. rend. **77**, 788.
171) Compt. rend. **113**, 1034.
172) Noyes u. Whitney, Ztschr. phys. Ch. **15**, 694.
173) Ztschr. phys. Ch. **1**, 529.
174) Thermochem. Untersuch. I, 205.
175) Compt. rend. **137**, 651.
176) Schweizer, Lieb. Ann. **76**, 267.
177) Auerbach, Ztschr. anorg. Chem. **37**, 353.
178) Siehe a. G. W. A. Kahlbaum, Roth u. Siedler, Ztschr. anorg. Chem. **29**, 214—220.
179) Klein, Ann. chim. [5] **28**, 350; Compt. rend. **91**, 1070, 415, 474, 495; **96**, 1054; **99**, 35.
180) Siehe a. Mauro, Ber. **14**, 1379; Bull. Soc. chim. Paris N. S. **33**, 564.
181) Rosenheim u. Bertheim, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 427.
182) Siehe Guyard, Bull. Soc. chim. Paris [2] **25**, 354.
183) Michaelis u. Richter, Lieb. Ann. **315**, 19.
184) Pharm. Ztg. f. Rußl. **18**, 257, 289, 321; **19**, 514.
185) Compt. rend. **53**, 538.
186) Magnanini, Gazz. **20**, 453. S. a. Grossmann und Wieneke, Ztschr. phys. Chem. **54**, 385.
187) Arch. Pharm. **12**, 212; J.-B. **1878**, 760.
188) Duve, Viertelj. pr. Pharm. **18**, 321; J.-B. **1869**, 540.
189) Baudran, Ann. chim. [7] **19**, 536.
190) Ber. **36**, 2219.
191) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1894, S. 113.
192) Melikoff und Pissarjewsky, Ber. **31**, 678 u. 953; Tanatar, Ztschr. phys. Chem. **26**, 132 und **29**, 162; Ztschr. anorg. Chem. **26**, 345.
193) Constam und Bennett, Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 265.
194) Pissarjewsky, Z. phys. Chem. **43**, 160.
195) Jaubert, Compt. rend. **139**, 796.
196) Bruhat und Dubois, Compt. rend. **140**, 506.
196a) Chem. Centr.-Bl. 1902, I, 1191.
197) S. a. Chem. Ztg. Rep. **1905**, 99.
198) Chem. Centralbl. **1905**, II, 99.
199) Fremy, Ann. chim. [3] **38**, 312; Compt. rend. **35**, 27; **36**, 178; Lieb. Ann. **84**, 227.
200) Skoblikoff und Radloff, Petersb. Ak. Ber. **12**, 319; J.-B. **1854**, 301.
201) Moissan, Compt. rend. **115**, 203, 271.
202) Compt. rend. **112**, 862.
203) Stock und Blix, Ber. **34**, 3039.
204) Ber. **34**, 399.
205) Journ. pr. Ch. **99**, 181.
206) Ber. **4**, 12.
207) Ber. **6**, 10.
208) J. chem. Soc. **1889**, 155.

209) Bauer und Gyiketta, Patentbl. **12**, 648.
210) Compt. rend. **112**, 1000.
211) Phil. Mag. [3] **21**, 170; **22**, 467; **23**, 71; **24**, 191.
212) Lieb. Ann. **74**, 70; Pogg. Ann. **79**, 467.
213) Hempel, Ber. **23**, 3388.
214) Wöhler (212); H. Rose, Pogg. Ann. **80**, 265; Marignac, Lieb. Ann. **79**, 247; N. Arch. ph. nat. **17**, 159; Darmstadt, Lieb. Ann. **151**, 255; Bull. soc. chim. [2] **12**, 348.
215) Ber. **35**, 535.
216) Journ. f. prakt. Chem. **27**, 422.
217) Compt. rend. **135**, 1106.
218) Compt. rend. **113**, 726.
219) Compt. rend. **113**, 624.
220) Vogel, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 125; Gustavson, Ber. **4**, 975; Meyer, Ber. **22**, 2919.
221) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 92.
222) Compt. rend. **118**, 556; Four électrique 363.
223) Ber. **33**, 2125; Compt. rend. **131**, 139; Ann. chim. [7] **20**, 433.

Abgeschlossen: Januar 1906.

Aluminium. Al.

Atomgewicht des Aluminiums [1]) $Al = 27,1$. ($O = 16$.)

a) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent des Aluminiums ist eine Zahl von der Größenordnung 9.

Berzelius gab der Tonerde anfangs die Formel AlO_3 ($Al = 54$) und erst 1826, als er die Existenz der Sesquioxyde zulassen mußte, schrieb er Al_2O_3. Dagegen wurde von Thomson und anderen englischen Chemikern die Tonerde durch AlO ausgedrückt, und diese Ansicht vertrat noch Gay-Lussac in seinem Cours de chimie (1833). Das Gmelinsche Äquivalent des Aluminiums war $Al = 13,5$ und die Formel der Tonerde ebenfalls Al_2O_3.

Unser Atomgewicht $Al = 27$ stützt sich:

1. Auf das Gesetz von Avogadro. Die kleinste Menge in der Molekel einer flüchtigen Verbindung enthaltenes Aluminium war für lange Zeit gleich dem doppelten Atomgewicht (z. B. in Al_2Cl_6), zumal die Chemiker erst sehr spät erkannten, daß die Resultate der Dampfdichtebestimmungen des Aluminiummethyls und -äthyls von Buckton und Odling in der Art zu deuten sind, daß, infolge der Polymerisation, oder, wie man jetzt sagt, Assoziation der Molekeln, die genannten metallorganischen Verbindungen bei niederer Temperatur vorzugsweise aus den Molekelkomplexen $(AlX_3)_2$, bei höherer Temperatur aus den einfachen Molekeln AlX_3 bestehen.[2]) Obwohl aus der Stellung des Aluminiums im periodischen System seine Dreiwertigkeit klar hervorgeht, so wurde, indem man annahm, daß im Doppelatom Al_2 sich zwei Valenzen gegenseitig binden, auf Grund der von Friedel hervorgehobenen, aber falschen Analogie zwischen Al_2Cl_6 und C_2Cl_6 das Aluminium fast allgemein für vierwertig erklärt, so z. B. noch in den 80er Jahren von Lothar Meyer! Erst nachdem von Nilson und Pettersson (1888, 1889) gefunden wurde, daß das Aluminiumchlorid bei Temperaturen über 1000° aus einfachen Molekeln $AlCl_3$ besteht, wurde das obige Mißverhältnis aufgeklärt und man nimmt jetzt wohl allgemein das Al als dreiwertig an. Auch mit der modernen Theorie der Lösungen steht das Atomgewicht des Aluminiums, $Al = 27$, im Einklange. Es verhalten sich seine Verbindungen in Lösungen als solche eines dreiwertigen Elements, falls aber Abweichungen vorkommen, so werden sie durch hydrolytische Erscheinungen erklärt.

2. Auf die Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des metallischen Aluminiums ist, gleich derjenigen einer Anzahl anderer Elemente mit kleinem Atomgewicht, zwar etwas kleiner als der Durchschnittswert $a \cdot c = 6,4$, indem sie 5,5—5,8 beträgt, widerspricht aber dieser Regel nicht.

3. Auf die Lehre vom Isomorphismus, da die dreiwertigen Elemente Al, Fe, Cr, Mn in ihren Oxyden und ihren Salzen isomorph sind. Es

existiert jetzt eine große Reihe von Alaunen, in welchen, außer den erwähnten, noch die folgenden Elemente als dreiwertig fungieren: Ga, In Tl, Ti, V, Rh, Ru, Ir.

4. Auf das periodische Gesetz, denn die Eigenschaften des Aluminiums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 27 eines in der III. Gruppe 3. Reihe (III—3) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[3]) bestimmte das Atomgewicht des Aluminiums bereits im Jahre 1812. Er analysierte das wasserfreie Sulfat und fand das Verhältnis 29,934 Al_2O_3 : 70,066 SO_3, woraus ich Al = 27,31 berechne. In seiner Atomgewichtstafel von 1814 findet sich eine Al = 27,44, in der von 1818 eine Al = 27,38 entsprechende Zahl.

2. Mather[4]) bestimmte 1835 das Atomgewicht durch Überführen von (wasserfreiem?) $AlCl_3$ in Tonerde und Chlorsilber. Aus nur einem, offenbar mangelhaftem Versuch folgt Al = 28,8.

3. Tissier[5]) führte 1858 natriumhaltiges metallisches Aluminium — es liegt nur ein Versuch vor — in das Oxyd über. Das Verhältnis: 1,935 g Al : 3,645 g Al_2O_3 ergibt, nach Anbringung einer Korrektur für die anwesenden 0,135 Proz. Natrium, das Atomgewicht Al = 27,14, also eine der richtigen sehr nahe Zahl.

4. Dumas[6]) wendete 1858 bei Gelegenheit seiner großen, einst berühmten Untersuchung über Atomgewichte vieler Elemente, seine Aufmerksamkeit dem Aluminium zu. Er widmete der Reindarstellung des Aluminiumchlorids, von dem er ausging, viel Sorgfalt, indem er es zuerst über Eisenfeile, dann über Aluminiummetall im Wasserstoffstrome sublimierte. Da er aber den Strom der Gase, in welchen er arbeitete, offenbar nicht vollständig trocknete, was, wie moderne Erfahrungen ergaben, ziemlich schwer zu erreichen ist, so war sein Chlorid nicht frei von Oxyd oder Oxychlorid. Dies führt zu einem zu hohen Atomgewicht. Außerdem war die von ihm benutzte Methode der Titration des Chlors im in Wasser gelösten Chlorid mit einer Lösung gewogener Mengen von Silber, wie ich schon im II. Bande bei den Atomgewichtsbestimmungen des Calciums und Bariums ziemlich ausführlich dargetan habe, fehlerhaft, indem nur das „Silberende" bestimmt, zuviel Silber verbraucht und zuviel Chlor gefunden werden mußte. Hier wirkt der Fehler im entgegengesetzten Sinne. Endlich konnte damals der durch Adsorption des Chlorsilbers für in Lösung befindliche Substanzen bedingten Fehlerquelle keine Rechnung getragen werden.

Es wurden 6 Versuche ausgeführt, wobei 1,697—6,728 g $AlCl_3$ eingewogen und 4,1015—16,265 g Ag verbraucht wurden. Im Mittel wurde das Verhältnis 3Ag : $AlCl_3$ = 100 : 41,344 gefunden (Max. = 41,375, Min. = 41,311), woraus Al = 27,45. Dumas, der das Ziel im Auge hatte, seine Modifikation der Proutschen Hypothese, wonach die Äquivalente Multipla von 1 H, $^1/_2$ H und $^1/_4$ H (H = 1,00) vorstellen, zu bestätigen, deduzierte daraus das Äquivalent: Al = 13,75.

5. Isnard[7]) 1868 oxydierte metallisches Aluminium zu Tonerde und findet, daß 9 g Al 17 g Al_2O_3 liefern, woraus sich das Atomgewicht zu Al = 27,0 ergibt.

6) Terreil[8]) 1879 versuchte das Atomgewicht des Aluminiums direkt mit dem des Wasserstoffs zu vergleichen. Er erhitze Aluminiummetall im

Strome trockenen Chlorwasserstoffs, sammelte den freigewordenen Wasserstoff über Kalilauge und ermittelte sein Volum, woraus er, mit Regnaults Daten, sein Gewicht berechnete. Er fand, daß 0,410 g Al aus HCl 530 cm^3 Wasserstoff (bei 11^0 und 768 mm) in Freiheit setzten, d. i. unter normalen Verhältnissen 508,2 cm^3 = 0,0455 g. Mallet[9]) findet, daß diese Angabe nur dann richtig ist, wenn der Druck 758 mm betrug. Aus dem Versuche folgt Al = 27,03. Rechnet man das Gewicht des Wasserstoffs mit Morleys neuen Daten um, so ergibt sich Al = 27,04.

7. Mallet[9]) publizierte 1880 und 1882 die Resultate seiner großen, durch drei Jahre fortgesetzten, mustergültigen Arbeit, die den Zweck hatte, das Atomgewicht des Aluminiums nach vier voneinander unabhängigen Methoden zu bestimmen. Es ist unmöglich, der großen Sorgfalt, welche Mallet auf die Reindarstellung seiner Präparate, auf die Verifikation der Gewichte nach dem Washingtoner Prototyp, auf die Wägungen usw. verwendete, in wenigen Zeilen gerecht zu werden. Die Daten sind selbstverständlich sämtlich auf das Vakuum reduziert.

a) Ammoniakalaun wurde durch Glühen, unter Vermeidung jedweden Verlustes, in Tonerde übergeführt. Es wurden zwei Bestimmungsreihen ausgeführt. Für die eine wurde der Alaun durch zwei Stunden bei 21^0—25^0, für die andere durch 24 Stunden bei 19^0—26^0 an der Luft getrocknet. Da dem Resultate, wie ich unten zeigen werde, kein besonders großes Gewicht beizulegen ist, so will ich beide Reihen zusammenfassen. Es wurden 4,8992 bis 14,0378 g betragende Mengen von Alaun eingewogen und daraus 0,5528 bis 1,5825 g betragende Mengen Al_2O_3 erhalten, oder, an letzterem in Prozenten 11,266—11,287, Mittel der ersten Reihe = 11,2724, Mittel der zweiten Reihe = 11,2834, Gesamtmittel = 11,2793. Unter Annahme der unrichtigen Basis O = 15,96 berechnet daraus Mallet Al = 27,075. Mit unseren Atomgewichten ergibt sich Al = 27,157. Diese Zahl leidet an einer Unsicherheit: α) weil es, wie schon Mallet fand, schwer ist, den Ammoniakalaun von hygroskopischem Wasser durch Trocknen zu befreien, ohne daß dabei gleichzeitig ein Verlust an Kristallwasser stattfindet, β) weil sich bei der Berechnung der Einfluß des nicht ganz genau bestimmten Atomgewichts des Schwefels und besonders des Stickstoffs, welches, wie neue Arbeiten ergeben, statt N = 14,04 eventuell nur 14,00 betragen kann, äußert, und γ) ist das Verhältnis 100 Alaun: 11,2793 Al_2O_3 ein recht ungünstiges.

b) Aluminiumbromid wurde im Stickstoffstrome wiederholt, zuerst fraktioniert, destilliert. Reines Silber wurde im Sprengel-Vakuum auf einer Kohlenunterlage geschmolzen. (Das war wohl nicht ganz richtig, da das Silber etwas Kohlenstoff hätte auflösen können!) Die wässrige Lösung des Aluminiumbromids wurde durch eine nicht ganz hinreichende Menge einer Lösung des gewogenen Silbers gefällt und dann noch eine 1 g Silber im Liter enthaltende Silberlösung aus einer Bürette bis zur Erreichung des „Silberendes“ zugesetzt. Es wurden drei Versuchsreihen mit drei Fraktionen des Bromids ausgeführt, im ganzen 11 Versuche, wobei 3,1808—11,2041 g betragende Mengen von $AlBr_3$ eingewogen und 3,8573—13,5897 g betragende Silbermengen verbraucht wurden. Das Verhältnis war im Mittel $AlBr_3 : 3Ag$ = 82,455 : 100 (Min. = 82,447, Max. = 82,462). Mallet berechnet mit der unrichtigen Atomgewichtsbasis O = 15,96 das Atomgewicht: Al = 27,046. Mit unseren Atomgewichten ergibt sich Al = 27,091.

Die Bestimmung des bloßen „Silberendes“ der Reaktion, d. i. die Nicht-

berücksichtigung der geringen Löslichkeit des Bromsilbers sowie der Adsorption, läßt zuviel Brom, folglich das Atomgewicht zu niedrig finden. Übrigens leidet diese Zahl noch an einer anderen Unsicherheit, bedingt durch die Unsicherheit des Atomgewichts des Broms. Beträgt dasselbe Br = 79,95, so erhält man Al = 27,106, nimmt man dagegen Br = 79,96 an, so erhält man Al = 27,076. Die Unsicherheit unseres Atomgewichts ist also ausgedrückt durch Al = 27,091 ± 0,015.

c) Reines Aluminiummetall wurde in einem sinnreich konstruierten Apparate in Natronlauge gelöst und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Es wurde 0,3620—0,7579 g Al eingewogen und 449,1—941,5 cm^3 Wasserstoff erhalten. Bei der Berechnung mit der angeführten falschen Basis und den Daten Regnaults für Wasserstoff ergibt sich, nach Mallet, das Atomgewicht Al = 27,005 (Min. = 26,996, Max. = 27,022). Mit unseren Atomgewichten und Morleys Daten für Wasserstoff berechne ich Al = 27,095 (Min. = 27,08, Max. = 27,11).

Bei dieser Art der Atomgewichtsbestimmung berechnet man das Gewicht des Wasserstoffs aus seinem Volum im feuchten Zustande, indem man für die Spannkraft des Wasserdampfes der Lauge, für den Einfluß des Druckes und der Temperatur nicht ganz genau zu bestimmende Korrektionen anbringt und unter der sicher nicht berechtigten Annahme, daß das in den Bedingungen des Versuchs erhaltene Wasserstoffgas ebenso rein ist wie das zurzeit für die Dichtebestimmung bereitete reinste Gas. Als im Jahre 1882 nur die Daten von Regnault vorlagen, reduzierte man das Volum auf das Gewicht unter Annahme der Dichte = 0,0894896, während wir heute die Resultate mit dem Morleyschen Werte d = 0,089872 umrechnen müssen. Diese Zahlen verhalten sich aber zueinander wie 100 : 100,43 und in dem umgekehrten Verhältnis dieser Zahlen steht das bei Annahme der Basis O = 15,96 und der kleineren Dichte für H_2 berechnete Atomgewicht Al = 27,005 zu dem bei Annahme der Basis O = 15,88 und der größeren Dichte für H_2 berechneten Atomgewicht Al = 26,890, obwohl in beiden Fällen das Atomgewicht mit der Wasserstoffeinheit H = 1 gemessen wurde. Beide auf H = 1 bezogenen Atomgewichte differieren demnach voneinander um 0,115, woraus wiederum ersichtlich ist, daß die Wasserstoffeinheit zur Messung der Atomgewichte ungeeignet ist. (Siehe den analogen Fall beim Zink, Bd. II, S. 430.) Unter Annahme der Basis O = 16 erhält man mit der alten Dichte des Wasserstoffs: Al = 27,057, mit der neuen Dichte: Al = 27,095, welche Zahlen voneinander nur um 0,038 differieren (bei H = 1 beträgt die Differenz 0,115), weshalb wir auch bei derartigen Berechnungen der Basis O = 16 unbedingt den Vorzug geben müssen.

d) Größere Quantitäten Aluminiummetall wurden demselben Prozeß wie in c) unterworfen, doch wurde der Wasserstoff nicht mehr gemessen, sondern nach dem Trocknen durch Schwefelsäure (welche dazu ungeeignet ist, da sie mit Wasserstoff reagiert!) und Phosphorpentoxyd über Kupferoxyd geleitet und verbrannt. Die letzte Spur Wasserstoff wurde durch Stickstoff verdrängt und das reduzierte Kupfer durch Luftsauerstoff reoxydiert. Das gebildete Wasser wurde ohne Verlust in 3 Absorptionsröhren aufgefangen und gewogen. Es wurden 3 Versuche ausgeführt, wobei 2,1704 — 5,2632 g Aluminium eingewogen und 2,1661 — 5,2562 g Wasser erhalten wurde. Mallet berechnet aus seinen Versuchen, auf Grund der unrichtigen Basis O = 15,96, das Atomgewicht Al = 26,998. Mit O = 15,879 sinkt diese Zahl auf 26,867 herab.

So verschiedene Werte (Diff. = 0,131) ergeben sich mit der „Wasserstoffeinheit". Mit unserer Basis O = 16 berechnet sich Al = 27,072. Mit derselben Sauerstoffbasis, aber dem alten Gaswert für Wasserstoff, berechnet sich: Al = 27,057 (Diff. = 0,015). Beweist dies nicht wiederum die Überlegenheit der Sauerstoffbasis?

Clarke[10]) macht darauf aufmerksam, daß sich aus der Kombination von Mallets Versuchsreihen c) und d) das Verhältnis der Atomgewichte H : O = 1 : 15,895 (statt 15,879) ergibt — ein gutes Zeugnis für die Verläßlichkeit der Zahlen Mallets.

Von den vier von Mallet für das Atomgewicht des Aluminiums erhaltenen Werten: 1) 27,157, 2) 27,076—27,106 im Mittel 27,091, 3) 27,095 und 4) 27,072 ist, aus den oben angeführten Gründen, die erste Zahl am wenigsten verläßlich. Als Mittel der übrigen drei Werte ergibt sich Al = 27,086 oder Al = 27,09.

Es ist noch zu bemerken, daß Mallet, unter Annahme der alten, falschen Wasserstoffeinheit, aus seinen Versuchen den Wert Al = 27,019 ± 0,003 ableitete und zu dem unrichtigen Schluß gelangte, daß das Atomgewicht des Aluminiums in Übereinstimmung mit der Proutschen Hypothese durch eine ganze Zahl Al = 27,00 ausgedrückt ist und ein Multiplum der Wasserstoffeinheit vorstellt. Mallet ist einer der eifrigsten Anhänger der Wasserstoffeinheit geblieben.

8. Baubigny[11]) 1883 applizierte seine geistreiche und sehr einfache Methode, welche darin besteht, daß die wasserfreien Sulfate (einer Reihe von Elementen) im Schwefeldampfe entwässert und dann durch Glühen in die Oxyde übergeführt werden, auch auf das Aluminiumsulfat. In zwei Versuchen betrug das Gewicht des $Al_2(SO_4)_3$: 2,539 und 3,6745 g und das des erhaltenen Al_2O_3 : 0,7572 und 1,0965 g, oder 100 Tle. $Al_2(SO_4)_3$ lieferten 29,832 (29,823 bis 29,841) Proz. Al_2O_3. Daraus berechnet sich mit unseren Atomgewichten (S = 32,06) Al = 27,057 und mit S = 32,07 : Al = 27,063. Wie einfach auch diese Methode ist, so leidet sie dennoch an einer Unsicherheit, denn es ist von Brauner[12]) gezeigt worden, daß die Erdsulfate beim Erhitzen auf 400 bis 500° entweder ihr „Kristallwasser" nicht vollständig verlieren und falls nicht ganz besondere Vorsichtsmaßregeln beim Wägen des „wasserfreien" Sulfats angewandt werden, rasch Wasserdampf aus der Luft anziehen — oder daß mit der letzten Spur Wasser auch schon etwas Schwefelsäure entweicht. Hier scheint das erstere der Fall gewesen zu sein, was zu einem zu niedrigen Atomgewichtswerte führen muß. Eine Okklusion von Gasen im geglühten Oxyd würde das Atomgewicht erhöhen.

9. Julius Thomsen[13]) bestimmte 1895 das relative Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs nach einer neuen Methode, welche in den Einzelheiten viel Originelles enthält. Gewogene Mengen — leider nicht ganz reines — Aluminium wurden einerseits in Kalilauge gelöst und das Gewicht des entwickelten trockenen Wasserstoffs (aus der Differenz, unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln) ermittelt. Andererseits wurde der entwickelte Wasserstoff in einer Kammer mit Sauerstoff verbrannt und das gebildete Wasser gewogen, woraus die Menge von Sauerstoff berechnet wurde, welche zur Verbrennung des in derselben Weise entwickelten Wasserstoffs erforderlich ist. Im Jahre 1897 benutzte Thomsen[14]) die erhaltenen Daten zur Berechnung der Verhältnisse H : Al und O : Al. Zu diesem Zwecke mußte die Menge der das Aluminium begleitenden fremden Elemente ermittelt

und eine entsprechende Korrektion angebracht werden (1 g Aluminiummetall enthielt 0,00819 g Si und 0,00322 g Fe).

Aus Thomsens Versuchen ergeben sich die folgenden, voneinander ganz unabhängigen Beziehungen:

$$Al:H = 26{,}770:1 \text{ und } Al:O = 26{,}992:16.$$

Wird die erstere Zahl mit dem Morleyschen Werte H = 1,00762 multipliziert, so erhält man Al = 26,974.

Thomsen unterwirft gleichzeitig die Arbeit von Mallet einer scharfen Kritik und wirft ihm vor, daß α) Mallet mit zu kleinen Mengen Aluminium arbeitete (3,35 g), während Thomsen 162,37 g Al verwendete, β) daß Mallet die Kontraktion, welche die Kalilauge beim Auflösen des Aluminiums erleidet, nicht berücksichtigte, γ) daß die Berechnung des Gewichts Wasserstoff aus dem Volum des feuchten Gases Fehlerquellen enthält und δ) daß Mallets Apparat unzweckmäßig war und auch die Verbrennung des Wasserstoffs ein unsicheres Resultat ergab.

Thomsen hält sein eigenes Resultat für viel genauer als das von Mallet erhaltene.

10. Kohn-Abrest[15]) veröffentlichte 1904 die unvollständigen Resultate einer Untersuchung, wodurch jedoch unsere Kenntnis des Atomgewichts des Aluminiums kaum vermehrt wird, da man sich von einer Zuverlässigkeit seiner Arbeitsweise keinen Begriff machen kann. Ein 98,68 Proz. Al (und was außerdem?) enthaltendes Metall wurde in Salzsäure gelöst, der entwickelte Wasserstoff verbrannt und das Wasser gewogen. Sieben Versuche sollen den Wert Al = 27,05 (O = 15,88) ergeben haben, woraus sich für O = 16 der unzweifelhaft unbrauchbare Wert Al = 27,25 ergibt. Ferner lieferten 0,3429 g Al (unreines?) 0,6444 g Al_2O_3 (reines?), woraus Al = 27,09. Der genannte Chemiker weiß offenbar nicht, welche Anforderungen an moderne Atomgewichtsbestimmungen gestellt werden!

Übersicht:

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Al =
Berzelius	1812	$Al_2O_3 : 3SO_3$	27,31
Mather	1835	$AlCl_3 : 3AgCl$	28,8
Tissier	1858	$2Al : 3O$	27,14
Dumas	1858	$AlCl_3 : 3Ag$	27,45
Isnard	1868	$2Al_2 : 3O$	27,0
Terreil	1879	$Al : 3H$	27,14
Mallet	1880	$2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O : Al_2O_3$	27,16
		$AlBr_3 : 3Ag$	27,09
		$Al : 3H$	27,095
		$2Al : 3H_2O$	27,07
Baubigny	1883	$Al_2O_3 : 3SO_3$	27,06
Thomsen	1897	$Al : 3H$	26,97
		$2Al : 3O$	26,99
Kohn-Abrest	1904	$2Al : 3H_2O$	27,25 (?)
		$2Al : 3O$	27,09

Schlußfolgerung. Aus allen angeführten Untersuchungen geht unzweifelhaft hervor, daß das wahre Atomgewicht des Aluminiums von der Zahl Al = 27 nicht weit entfernt ist. Wäre das von Thomsen benutzte Aluminium-

metall nicht so unrein gewesen, welcher Umstand zu viele und nicht ganz sichere Korrektionen bedingt, so würden wir der von ihm gefundenen Zahl 27,0 den Vorzug gegeben haben. Falls aber Thomsens unreines Aluminium okkludierten Wasserstoff enthalten hätte, so würde sich ein zu niedriges Atomgewicht ergeben haben.

Trotz der großen, auf seine genaue Bestimmung verwendeten Mühe bleibt die erste Dezimalstelle des Atomgewichts des Aluminiums unsicher, was sich am besten durch: $Al = 27{,}05 \pm 0{,}05$ ausdrücken ließe. Bevor aber zwischen den Werten von Mallet und von Thomsen eine Entscheidung stattfindet, wollen wir, in Übereinstimmung mit der internationalen Atomgewichtskommission, das Mittel aus Mallets besseren Versuchen, $Al = 27{,}086$, zu 27,1 „aufrunden".

Das Atomgewicht des Aluminiums beträgt

$$Al = 27{,}1 \text{ (II)}.$$

1) Siehe allgemeine Bemerkungen Bd. II, S. 26 und Bd. III, S. 4.
2) Siehe Brauner, Monatsh. f. Chemie III, 48, 1882.
3) Berzelius, „Afhandlingar" V, 141, 1812; Gilbert, Ann. **40**, 260, 1812, später in Pogg. Ann. **8**, 187, 1826.
4) Mather, Sill. Amer. Journ. **27**, 241, 1835.
5) Tissier, Compt. rend. **46**, 1105, 1858.
6) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 151, 1858.
7) Isnard, Compt. rend. **66**, 508, 1868.
8) Terreil, Bull. Soc. Chim. **81**, 153, 1879. [576, 1882.
9) Mallet, Phil. Trans. 1880, 1003 und Proc. Roy. Soc. **30**, 329—332, und 574—
10) Clarke, Recalculation, New Edition 180, 1897.
11) Baubigny, Compt. rend. **97**, 1369, 1883.
12) Brauner, Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 207, 1903.
13) Thomsen, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 14, 1895.
14) Thomsen, Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 447, 1897
15) Kohn-Abrest, Compt. rend. **139**, 669, 1904.

Brauner.

Aluminiummetall.

Vorkommen. Das Aluminium wird in der Natur nur in Form seiner Verbindungen angetroffen. Es ist das verbreitetste Metall und steht in bezug auf die Menge des Vorkommens nur dem Sauerstoff und Silicium nach. Der Bruchteil der Erdoberfläche, der aus Al besteht, wird zu $^1/_{12}$ geschätzt.

Als Oxyd Al_2O_3 findet sich das Aluminium kristallisiert als Korund, dessen durchsichtige und schön gefärbte Exemplare als Rubin und Saphir bekannt sind. Eine körnige, oft verunreinigte Abart des Korunds ist der Schmirgel.

Als kristallisiertes Hydrat bildet die Tonerde den Diaspor $Al_2O_3 \cdot H_2O$ und den Hydrargillit (Gibbsit) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Dem Dihydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ entspricht der technisch wichtige Bauxit, in welchem aber stets ein Teil des Aluminiums durch Eisen ersetzt ist und welcher in seinen eisenreichen Varietäten den Übergang zum Toneisenstein bildet.

Als Aluminat findet sich das Aluminium im Chrysoberyll ($BeAl_2O_4$), Spinell ($MgAl_2O_4$), Gahnit ($ZnAl_2O_4$) und anderen Mineralien. Als Doppelfluorid bildet es den technisch ebenfalls wichtigen Kryolith (Na_3AlF_6) oder Eisstein. Der Türkis ist ein Aluminiumphosphat mit Beimengungen von Kupfer- und Eisenverbindungen, der Turmalin ein Aluminiumborat in Verbindung mit Silikaten.

Die weiteste Verbreitung im Mineralreiche kommt aber den tonerdehaltigen Doppelsilikaten zu, deren es eine überaus große Anzahl gibt. Der bedeutendste Repräsentant dieser weitverzweigten Mineralgruppe ist der Kalifeldspat oder Orthoklas ($K_3Al_3Si_9O_{24}$), welcher den Hauptbestandteil des Granits, des Gneis, Syenits, Porphyrs, Basalts, Trachyts usw. ausmacht. Hier ist auch der Natronfeldspat oder Albit und der Kalkfeldspat oder Labradorit zu nennen.

Ein Tonerdemagnesiumdoppelsilicat ist der Glimmer, der die Zusammensetzung des Granits und des Gneis wesentlich beeinflußt, ein anderes ist der Chlorit, dem auch als Grundbestandteil verschiedener Schieferarten Bedeutung zukommt. Ein Kalktonerdedoppelsilicat ist der Granat, ein Berylliumaluminiumdoppelsilicat der Beryll bzw. Smaragd. Der blaue Schmuckstein Lapis-Lazuli ist ein schwefelhaltiges Natrontonerdedoppelsilicat.

Durch Verwitterung des Feldspats bildet sich sekundär der Kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) oder Porzellanton. Durch denselben Prozeß entstehen aus den feldspatführenden, eisenhaltigen Gesteinen die verschiedenen Arten

des Tones, denen je nach ihrer Reinheit eine entsprechende technische Bedeutung zukommt. Einem Verwitterungsprozeß kieselhaltiger Tonschiefer verdanken ferner die Alunite ihre Entstehung.

Trotzdem Aluminiumverbindungen in fast jeder Bodenart vorhanden sind, gelangen kaum nennenswerte Mengen in die Pflanzen. Es liegt dies an der geringen Löslichkeit der Tonerdeverbindungen des Bodens. Die Aluminiumverbindungen sind durchaus entbehrlich für das Stoffwechselgetriebe der Pflanzen. Bei einzelnen Gewächsen, wie bei Symplocos oder Lycopodiumarten ist der Tonerdegehalt bemerkenswert, überschreitet aber selten 0,5 Proz. der Reinasche.[1]) Außergewöhnlich viel Aluminium (36 bis 79,6 Proz. der Holzasche) wurde von H. Smith[2]) im Stamm der australischen Proteacee Orites excelsa R. Br. gefunden, woselbst Ablagerungen von basisch bernsteinsaurem Aluminium vorkommen. Eine zusammenfassende Übersicht über die Aufnahme des Aluminiums durch die Pflanzen findet sich bei F. Czapek.[1])

Aufarbeitung. Das Ausgangsmaterial für die fabrikmäßige Darstellung der Aluminiumverbindungen ist ein sehr verschiedenartiges. Die Gewinnung des Alauns, welcher in früheren Zeiten infolge seiner leichten Reindarstellung das meist hergestellte Aluminiumsalz war, beruhte auf der Zersetzung der Alaunschiefer und Alaunerden, sowie der des Alaunsteins. Diese Gewinnungsart nimmt derzeit einen bescheidenen Umfang an, da mit der Entwicklung der anorganischen Technik immer mehr und mehr tonerdereichere Mineralien herangezogen werden. Zu diesem modernen Ausgangsmaterial gehören in erster Linie tonerdereiche, aber möglichst eisenarme Tone (Kaoline), bei deren Verarbeitung der große Kieselsäuregehalt in erster Linie zu berücksichtigen ist. Weiterhin mehr oder weniger eisenreiche, aber kieselsäurearme Bauxite, die für gewisse Fabriken gegenwärtig das ausschließliche Ausgangsmaterial bilden. Bedeutende Lager dieses Minerals finden sich in Südfrankreich, woher auch das meiste in Europa verarbeitete Material stammt. Größere Lager von Bauxit werden auch in Amerika angetroffen.

Andere Tonerdemineralien, welche in viel reinerer Form vorliegen, wie Kryolith, werden gegenwärtig auf Tonerde nur vereinzelt verarbeitet.

Die Aufarbeitung der Tone erfolgt durch Einwirkung von Schwefelsäure (50 bis 55° B.), welche je nach der Natur des betreffenden Tones einen mehr oder weniger großen Anteil der Tonerde in lösliche schwefelsaure Tonerde überführt, die für viele Zwecke (Leimen geringerer Papiersorten usw.) ohne weitere Behandlung trotz ihres Eisengehalts hinlänglich rein ist. Die völlige Enteisenung und Reindarstellung der auf diesem Wege gewonnenen schwefelsauren Tonerde erfolgt nach verschiedenen Methoden, deren einfachste in der Fällung des Eisenoxydsalzes mit gelbem Blutlaugensalz und Filtration der schwefelsauren Tonerde durch die beim Aufschluß abgeschiedene Kieselsäure besteht, welch letztere das Berlinerblau und die übrigen Verunreinigungen zurückhält.[53])

Das Verlangen der Aluminiumindustrie nach einer sehr reinen und vor allem sehr kieselsäurearmen Tonerde hat zu der Verarbeitung des Bauxits auf Tonerde geführt. Es geschieht dies entweder durch Glühen des Bauxits mit Soda oder durch Aufschließen desselben mit Natronlauge. In beiden Fällen resultiert Natriumaluminat, während das Eisen als Oxydhydrat im Rückstand verbleibt. Wesentlich ist es, daß der Bauxit sehr kieselsäurearm ist, da sonst sehr beträchtliche Mengen von Tonerde in Form eines unlöslichen Natriumaluminiumsilikats für die Ausbeute verloren gehen.

Für die Ausscheidung der Tonerde aus diesen Aluminatlösungen kommen zwei prinzipiell verschiedene Methoden in Betracht, deren eine in der Fällung der Tonerde aus der Lösung durch Kohlensäure beruht[54]), während bei der anderen die Ausscheidung der Tonerde aus der Aluminatlauge durch Zusatz sogenannter „kristallinischer“ Tonerde ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) eingeleitet und durch Ausrühren in der Kälte zu Ende geführt wird.[55]) Während bei dem ersten Verfahren die Soda in Form von Kristallsoda wiedergewonnen wird, resultiert beim zweiten eine natriumaluminathaltige Natronlauge, welche als solche zum Aufschließen neuer Mengen Bauxit in die Fabrikation zurückgeführt wird, nachdem ihr vorteilhaft etwas Kalk zugefügt wurde.[56]) Der zunehmende Verbrauch reiner Tonerde für die Aluminiumindustrie hat neuerdings ein Verfahren gezeitigt, welches anscheinend auf einem sehr viel schnelleren Wege die Abscheidung von Kieselsäure und Eisen aus Bauxit gestattet.[57]) Nach diesem wird der Bauxit unter Zusatz von Kohle oder Aluminium, bei eisenarmen Bauxiten bei Gegenwart von Eisen in einem elektrischen Ofen niedergeschmolzen und längere Zeit der Schmelztemperatur ausgesetzt. Dabei werden SiO_2 und eventuelle TiO_2 reduziert und gehen in das Eisen ein, welches nun leicht von der gereinigten Tonerde zu trennen ist. Trotz der Einfachheit dieses Verfahrens scheint man dem nassen Aufschluß den Vorzug zu geben.

Die nach diesen Verfahren erhaltene eisenfreie Tonerde ist ferner das geeignetste Ausgangsmaterial für die Herstellung derjenigen Aluminiumsalze, bei welchen die völlige Abwesenheit von Eisen gefordert wird, wie z. B. für die Herstellung eisenfreier schwefelsaurer Tonerde.

Die für die Aluminiumfabrikation verwendete Tonerde muß vollkommen wasserfrei sein, was durch Calcination bei ca. 1000^0 erreicht wird, wodurch gleichzeitig der hygroskopische Charakter des Al_2O_3 verloren geht.

Geschichtliches. Die große Verbreitung der Aluminiumverbindungen im Mineralreiche brachte es mit sich, daß die Verbindungen dieses Metalls schon früh bekannt waren. Hauptsächlich gilt dies vom Alaun, alumen, von dem sich der Name des Metalls ableitet. Unter dem Namen alumen wurde von den Römern eine Gruppe verschiedenartiger Substanzen zusammengefaßt, welchen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Geber kannte wahrscheinlich den heutigen Alaun, Paracelsus unterschied ihn von den „Vitriolen“. 1754 konnte Marggraf[3]) die Tonerde vom Kalk unterscheiden und zeigen, daß sie im Ton mit der Kieselsäure verbunden ist. Die ersten Versuche, das der nun erkannten Tonerde zugrunde liegende Metall zu isolieren, rühren von Davy[4]) her. Dieser hatte 1807 die Zusammensetzung der Alkalien entdeckt und 1808 Versuche angestellt, die Metalle des Baryts und der anderen Erden zu erhalten. Er versuchte das Aluminium durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumaluminat, sowie durch Elektrolyse eines Gemenges von Kaliumamalgam und feuchter Tonerde, wie auch durch Reduktion glühender Tonerde durch Kaliumdämpfe zu erhalten. Davys Versuche, Al zu gewinnen, blieben erfolglos, sie waren aber hinreichend, die Reduzierbarkeit der Tonerde zu zeigen. Dasselbe gilt über die Bemühungen von Berzelius.[5]) Er versuchte, ähnlich wie beim Silicium, die Reduktion des Fluoraluminiumkaliums durch Kalium in der Glühhitze. Inzwischen hatte Oersted[6]) das wasserfreie Aluminiumchlorid entdeckt und die Reduktion mit Kaliumamalgam versucht. Von Oersted aufgefordert, hat Wöhler[7]) 1828 diese Untersuchung weitergeführt und erhielt in der Tat Aluminium,

als er statt des Amalgams Kalium bezw. Natrium nahm. Er erhielt das Metall in Form eines grauen Pulvers. 1845[8]) war die Methode so weit verbessert, daß er solche Mengen des Metalls erzeugen konnte, die ein weiteres Studium der wichtigsten Eigenschaften gestatteten. 1854 gelang es Bunsen[9]) erfolgreich das Aluminium auf elektrolytischem Wege zu gewinnen. Er elektrolysierte das Doppelsalz des Aluminiumchlorids mit dem Natriumchlorid. Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt so tief unterhalb dem des Metalls, daß dasselbe sich in fester unzusammenhängender Form abscheidet. Indem er aber während der Elektrolyse dem Elektrolyt Kochsalz zusetzte, konnte er die Temperatur des Bades über den Schmelzpunkt des Aluminiums steigern, so daß er das Metall in großen regulinischen Kugeln erhielt.

Zu gleicher Zeit wie Bunsen hatte Sainte-Claire-Deville[10]) Aluminium elektrolytisch nach einer Methode abgeschieden, die der Bunsenschen im Prinzip gleich war und die jedenfalls durch Bunsens Arbeiten über die elektrolytische Gewinnung des Magnesiums angeregt war. Eine industrielle Gewinnung auf diesem Wege war aber einerseits durch die Flüchtigkeit des $AlCl_3$ bei den erforderlichen Temperaturen, andererseits durch die Kostspieligkeit des Doppelsalzes ausgeschlossen. Daher legte Deville, welcher sich mit der industriellen Herstellung des Aluminiums zunächst beschäftigte, derselben die Wöhlersche Methode zugrunde, indem er das Doppelsalz von $AlCl_3$ und NaCl mit Natrium reduzierte. Der Mischung wurde noch Kryolith als Flußmittel zugesetzt. Die Beschreibung dieser Fabrikation, wie sie um 1873 in der Fabrik von Salindres üblich war, findet sich bei Wurtz.[11]) Diese Methode der Al-Gewinnung wurde aber verdrängt, als es in der Folgezeit gelang, den Bunsenschen Elektrolyten durch einen besser geeigneten in der Form einer Lösung von Tonerde in Kryolith zu ersetzen. Sämtliche derzeit in der Praxis ausgeübten Verfahren zur Darstellung reinen Aluminiums bedienen sich im wesentlichen dieses Elektrolyten, der durch Zusatz von Flußspat oder Fluoraluminium oder Kochsalz, vielleicht auch Aluminumsulfid eine Änderung erleiden kann.

Darstellung. Der Vorgang bei der Elektrolyse einer Lösung von Tonerde in Kryolith besteht in der kathodischen Abscheidung des Aluminiums, während die aus Kohle bestehende Anode durch den entstandenen Sauerstoff zu CO verbrannt wird. Es ist nur nötig, in dem Maße, als sich Al bildet, dem Bade Tonerde zuzufügen, um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Die Erfindung dieses Elektrolyten kommt nach F. Haber[12]) Hall[13]) zu. Héroult[14]) benutzte fast gleichzeitig denselben Elektrolyten zur Darstellung von Al-Legierungen, indem er die Elektrolyse mit dem zu legierenden Metall als Kathode ausführte. Heute sieht man von der Herstellung derartiger Legierungen im Ofen selbst ab und erzeugt vielmehr reines Aluminium, das im Bedarfsfalle außerhalb des Ofens zu Legierungen verarbeitet wird. In diesem Falle ist auch die Kathode wie das Innere des ganzen Ofens aus Kohle gefertigt. Die Bedingungen der Gewinnung von Aluminium nach dem Hallschen Verfahren sind von F. Haber und R. Geipert[15]) einer experimentellen Untersuchung unterzogen worden, welche zunächst zu dem bemerkenswerten Resultate führte, daß die Darstellung im Kohletiegel, entgegen der Behauptung Borchers'[16]), durchführbar ist. Das Aluminium läßt sich aus Kryolith, Fluoraluminium und Tonerde mit 7 bis 10 Volt und 300 bis 400 Ampere bei einer Kathodenstromdichte von rund 3 Amp/cm^2 in einem Kohletiegel mit Kohleanoden leicht erzeugen. Ein hoher Gehalt an Fluoraluminium begünstigt die Elektrolyse, weil er das Bad leichter flüssig macht. Für die

Gewinnung reinen Aluminiums ist es höchst wichtig, reine Ausgangsstoffe zu verwenden. Vor allem müssen die Tonerde und die Anoden kieselsäurearm sein. Diese Ergebnisse stimmen gut überein mit dem, was von F. Haber[17]) später über die amerikanische Arbeitsweise des Hallschen Verfahrens der Pittsburg Reduction Co. mitgeteilt wird. Hier wird das Aluminium in eisernen Kästen (180 cm lang, 1 m breit, 1 m hoch), die mit Kohle gefüttert sind, erzeugt. Der Elektrolyt besteht aus natürlichem Kryolith; Fluoraluminium und Tonerde. Häufig wird auch Flußspat zugesetzt. Die Anoden tauchen bis auf 3 cm vom Boden in das Bad. Jede der in vier Reihen zu 10 bis 11 angeordneten Anodenkohlen mißt 44 cm² im Querschnitt und nimmt 250 Ampere auf. Die Spannung beträgt bei größeren Dimensionen des Bades 5 bis 6 Volt, die Temperatur 900 bis 1000° C. Die Stromausbeute ist sehr schwankend. Beispielsweise ergab eine an einem Betriebsofen angestellte Untersuchung:

Spannung	5,5 Volt
Stromstärke	7520 Amp.
Aluminium in 24 Stunden ausgeschieden	43,1 kg
Amperestunden pro Gramm Aluminium	4,19 „
Stromausbeute	71 Proz.
Kraftverbrauch pro Kilogramm Aluminium	31 EPS-Std.

Im günstigsten Falle verliert man 20 bis 30 Proz. vom Strom, oder auch mehr. Die Ursache dieser Verluste liegt teils in der Bildung von Metallnebeln, teils in der Bildung von Kurzschlüssen. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, die Wärmeverluste recht klein und die Temperatur recht tief zu halten.

Der Hall-Héroultsche Prozeß bestreitet derzeit den Weltbedarf an Aluminium, der von 3 t im Jahre 1885 auf 8200 t im Jahre 1902 stieg. Er dürfte derzeit schätzungsweise 9000 t pro Jahr betragen. Gedeckt wird derselbe durch zehn Fabriken, von denen sich drei in den Vereinigten Staaten, zwei in Frankreich und je eine in Kanada, Deutschland, Schottland, Österreich und der Schweiz befinden.

Andere Elektrolyte als der eben besprochene sind in großer Anzahl vorgeschlagen worden[18]), wie z. B. ein Gemenge von Kryolith und Kochsalz (Minet[18])), die Schwefelverbindungen des Aluminiums (A. H. Bucherer[19]), M. Jaennigen[20]), Blackmore[21]), Gooch[22]), Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen[23])), eine geschmolzene Lösung von Al_2S_3 im Kryolith (G. Gin[24])) und andere mehr.

Verwendung. Der größte Teil des Aluminiums wird in der Eisen- und Stahlindustrie verbraucht. Ein geringer Zusatz (0,1 bis 2‰) befreit das geschmolzene Eisen vom Oxydul und macht es dünnflüssig, wodurch eine Blasenbildung verhindert wird. Ein nicht unbeträchtlicher Anteil wird jetzt durch das H. Goldschmidtsche Verfahren (s. Al_2O_3 S. 77 u. 78) zur Erzeugung kohlenstofffreier Metalle (Reduktion gewisser Metalloxyde durch Aluminium) konsumiert, die ihrerseits von der Eisenindustrie aufgenommen werden. Sehr bedeutend ist auch die Verwendung des Aluminiums zu Legierungen. In Amerika hat das Aluminium Anwendung zu Leitungsdrähten an Stelle des Kupfers gefunden. Die Angaben über die Verwendbarkeit für diesen Zweck gehen auseinander.

Physikalische Eigenschaften des Metalls. Die Farbe des Metalls ist weiß, mit einem leichten Stich ins Blaue. Das spezifische Gewicht des

reinen Aluminiums bei 4^0 C bezogen auf Wasser von 4^0 C ist 2,583[25]), bei 20^0 C 2,70[26]); des Handelsaluminiums 2,66, des geschmolzenen 2,54.[27]) Der Schmelzpunkt[28]) des Aluminiums liegt bei $657,3^0$. Es ist in der Weißglut nicht flüchtig.[29]) Die absolute Wärmeleitfähigkeit K ist bei 0^0 0,3435, bei 100^0 0,3619.[30]) Mit 0,5 Proz. Fe und 0,4 Proz. Cu bei 18^0 0,4804, bei 100^0 0,4923.[31]) Die elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 0^0 $35,6 \times 10^4$ [32]) (die des Quecksilbers bei 0^0 $1,063 \times 10^4$). Diejenige des Neuhausener Aluminiums (99 Proz. Al) bei 0^0 $39,0 \times 10^4$. Aluminium mit 0,5 Proz. Fe und 0,4 Proz. Cu zeigt bei 18^0 eine elektrische Leitfähigkeit von $31,2 \times 10^4$, bei 100^0 von $24,2 \times 10^4$.[31]) Die spezifische Wärme ist nach Tilden[33]) zwischen

t^0 C	spez. Wärme σ
—182 bis + 15	0,1677
— 78 bis + 15	0,1984
+ 15 bis +185	0,2189
+ 15 bis 335	0,2247
+ 15 bis 435	0,2356

Nach Bontscheff[34]) ist sie

$$\sigma_{Al} = 0,208897 + 1,61868\, t \cdot 10^{-4} - 2,94246\, t^2 \cdot 10^{-7} + 4,6183\, t^3 \cdot 10^{-10}.$$

Die Schmelzwärme[35]) ist 6,5 kg-Calorien für ein Grammatom.

Die absolute Härte[36]) beträgt 52.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist bei 40^0 $0,0_4 2313$, bei 50^0 $0,0_4 2336$[37]), bei 600^0 $0,0_4 315$.[38]) Der Elastizitätsmodul in kg/m^2 bei 20^0 ist 7200.[39]) Das Aluminium ist sehr weich und zähe, läßt sich walzen und ziehen, prägen, stanzen und schneiden wie Holz. Die Zugfestigkeit des gegossenen Aluminiums beträgt 10—12 kg auf den □mm, die des gewalzten nach Versuchen von F. Haber und Geipert 14,75—14,81 auf den □mm; sie nimmt stark beim Erwärmen ab.

Die Atomrefraktion[40]) für das Aluminium in der festen Formart ist $n_D = 14,61$. Die Molekularrefraktion seiner festen Salze ist die Summe der Atomrefraktionen der Elemente. Ebenso kann die Molekularrefraktion der gelösten Salze, ausgedrückt durch $M \frac{n-1}{d}$ oder $M \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$, im wesentlichen als eine additive Eigenschaft in bezug auf die vorhandenen Ionen angesehen werden, wenn auch Einflüsse des nicht dissoziierten Teils, des Lösungsmittels usw. zur Geltung kommen können.

Spannungsreihe. Das elektrolytische Potential für Aluminium bezogen auf Wasserstoff = 0 ist nach Wilsmore[41]) als Mittel der von B. Neumann[41a]) für Chlorid und Sulfat gefundenen Werte $\varepsilon_h = 1,28$ Volt, für das Nitrat wegen seiner normaleren Ionisation wahrscheinlicher 1,03 Volt. Die mangelhafte Reversibilität der Al-Elektrode und die Unkenntnis der $Al^{\cdots}$-Ionenkonzentration machen diese Zahlen aber sehr unsicher. Es steht danach entweder zwischen Mg und Mn, oder Mn und Zn. Wahrscheinlich ist das elektrolytische Potential kleiner als angegeben. Aus der Bildungswärme des $AlCl_3$ errechnet sich mit letzterem erträglich übereinstimmend $\varepsilon_h = 0,9$ Volt. Die Messungen von Wright und Thompson, wonach es in der Spannungsreihe zwischen Fe und Cd (ca. 0,4 V) stehen würde, sind nicht annehmbar. Das Potential der Aluminiumelektrode in verschiedenen Lösungen gegenüber der Kalomelelektrode wurde von C. F. Burgeß und C. Hambuechen[42]) gemessen. Aus den erhaltenen Werten läßt sich kein Schluß auf das elektro-

motorische Verhalten des Aluminiums ziehen, da das Potential sehr abhängig von der Art der Lösung ist und sich mit der Zeit ändert.

Der Stellung des Aluminiums in der Spannungsreihe entspricht ungefähr die zwar deutlich vorhandene, aber geringe Komplexität vieler Al-Salze; die Alaune und anderen Doppelsalze sind charakteristisch dafür. Nicht ganz im Einklang stehen die Löslichkeitsverhältnisse, die einem viel schwächer elektroaffinen Metall entsprechen die Haloide mit ihrer auffallenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die starke Hydrolyse, die äußerst geringe Löslichkeit des Hydroxyds und Oxyds. Es scheint, als wenn das Aluminium eine besondere Atomaffinität zum Sauerstoff besäße, die eine hohe Bildungswärme des Oxyds bedingt und so vielleicht ein zu hohes elektrolytisches Potential vortäuscht. Die Dreiwertigkeit läßt wenigstens nach Analogie mit gleichwertigen Elementen auf eine geringere Elektroaffinität schließen, als den obigen Zahlen für das elektrolytische Potential entspricht.

Chemische Eigenschaften. Zunächst besitzt das Aluminium eine geringere Reaktionsfähigkeit gegen Sauerstoff und Wasser als die Alkalien und alkalischen Erden; daher stammt der größere Umfang seiner technischen Verwendung. Zwar ist der Betrag seiner Oxydationsgeschwindigkeit ziemlich groß, aber die entstehende Oxydschicht bildet eine schützende Decke, die ein tieferes Eindringen des Sauerstoffs verhindert, und zwar ist ganz reines Aluminium widerstandsfähiger als verunreinigtes; nur bei hohen Temperaturen steigert sich dieser Betrag; doch liegt die Entzündungstemperatur, bei der die Verbrennung mit großem Glanze erfolgt, höher als beim Magnesium.

Gegen Wasser verhält sich Aluminium so gut wie indifferent, ebenso gegen Schwefelwasserstoff, eine Eigenschaft, die es vor dem Silber auszeichnet.

Das Verhalten des Aluminiums gegen Säuren, Basen und Salze ist von deren Natur, Konzentration und Temperatur abhängig. Es ist neuerdings von W. Smith[43]) untersucht worden:

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt nur langsam den Übergang des Aluminiums aus dem metallischen in den Ionenzustand, während konzentrierte ihn viel leichter unter Bildung von SO_2 veranlaßt.

Im Zusammenhange mit der geringen Löslichkeit des Aluminiums in Schwefelsäure steht wahrscheinlich sein Verhalten als Elektrode bei der Elektrolyse von Schwefelsäure.[48]) Wird es als Anode benutzt, so ist der Widerstand sehr groß, nicht aber als Kathode. Die Erklärung dieser Erscheinung ist in der Bildung einer schützenden Schicht von Aluminiumhydroxyd zu suchen, welches für gewisse Ionen durchlässig ist, welche der Schwefelsäure zugesetzt, den Widerstand vermindern. Daher beschleunigt z. B. Kochsalz das Lösen des Aluminiums in Schwefelsäure.

Konzentrierte oder verdünnte Phosphorsäure greift Aluminium unter Wasserstoffentwicklung stark an.

Verdünnte organische Säuren, wie Essigsäure und Zitronensäure lösen Aluminium erst bei erhöhter Temperatur (ca. 100°) mit merklicher Geschwindigkeit auf. Zusatz von Kochsalz begünstigt den Angriff in der Kälte.

Auffallend ist das Verhalten des Aluminiums gegen Salpetersäure; weder in ihrer verdünnten noch konzentrierten Lösung wird es in der Kälte angegriffen. Beim Siedepunkt findet eine kräftige Reaktion unter Bildung nitroser Gase statt.

Salzsäure verhält sich normal. Die stark dissoziierten Hydroxyde wie

Natrium- und Kaliumhydroxyd reagieren unter Bildung von Wasserstoff und Aluminiumhydroxyd bezw. Aluminat. Ammoniak greift Aluminium nur in seinen konzentrierten und heißen Lösungen unter Wasserstoffentwicklung an. Doch bildet sich bald eine schützende Schicht von Aluminiumhydroxyd, die die weitere Einwirkung hemmt.[43])

Charakteristisch ist für das Aluminium die Eigenschaft, von Salzlösungen und zwar von kohlensauren, phosphorsauren, kieselsauren, borsauren, salzsauren Alkalien, ganz besonders aber von Lösungen seines Chlorids angegriffen zu werden. Diese ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse sind wohl in erster Linie schuld daran, daß die übertriebenen Hoffnungen, die an die im Laufe der Jahre so sehr verbilligte Herstellungsart des Aluminiums bezüglich seiner Verwendung im größeren Umfange geknüpft wurden, sich nicht vollständig erfüllt haben.

Nach Untersuchungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes[44]) wird Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur und erst recht bei Siedehitze durch saure und alkalische Flüssigkeiten und Salzlösungen angegriffen; es erkennt als Ursache elektrochemische Vorgänge, Lokalströme, die durch den Siliciumgehalt des Aluminiums hervorgerufen werden.

Ferner eignet sich Aluminium auch nicht zur Aufbewahrung alkoholischer Getränke[45]), da Vergiftung eintreten kann, indem Aluminium parenchymatöse Nephritis hervorruft.

Endlich greift zwar Schwefeldioxyd allein Aluminium nicht an[46]), doch tritt bei Gegenwart von Chloriden (NaCl) eine Reaktion sofort ein. Auch hier ist als Ursache der Einwirkung das Eintreten von elektrochemischen Vorgängen, das Entstehen einer elektromotorischen Kette anzusehen. Bei Verbrennung von Aluminiumpulver im Sauerstoffstrom, wobei sich Ozon bildet, wird die höchste, bis jetzt auf chemischem Wege erreichte Temperatur erzielt.[47])

Aluminium-Ion. Das Aluminium bildet ein farbloses, dreiwertiges Kation $Al^{\cdots}$. Der schwach basische Charakter desselben drückt sich darin aus, daß seine Verbindungen durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Die Salze reagieren daher sauer. Ist die Säure schwach, so werden beim Kochen basische Salze abgeschieden, während bei Salzen starker Säuren die Hydrolyse geringer ist. Das Aluminium ist befähigt, komplexe Verbindungen einzugehen. Besonders ist dies bei organischen Säuren der Fall, mit denen es komplexe Anionen bildet. Nach Ostwald[49]) kommt dies hauptsächlich den nicht flüchtigen hydroxylierten Säuren zu, in deren Hydroxyl das Aluminium eintritt, wie z. B. Zitronensäure, Weinsäure. Daß das Hydroxyl die Ursache der Erscheinung ist, zeigt sich darin, daß andere nicht saure Stoffe, wenn sie nur Hydroxylgruppen enthalten, wie z. B. Zucker, Glyzerin, die Fällung des Aluminiumhydroxyds aus seinen Salzen verhindern, also ebenfalls das Ion $Al^{\cdots}$ weitgehend addieren.

Analytische Reaktionen. Der qualitative analytische Nachweis des Aluminiums beruht auf der Abscheidung seines Hydroxyds. Dieses besitzt ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt und fällt aus den Aluminiumion enthaltenden Lösungen auf Zusatz von Hydroxyl. Zur Fällung genügt bereits das schwach dissoziierte Ammoniak. Dabei ist zu beachten, daß das Aluminiumhydroxyd in kolloidaler Form in Lösung bleiben kann, daß aber durch Zusatz von Salzen das Hydrosol in das unlösliche Hydrogel übergeführt wird. Man führt daher die Fällung von $Al(OH)_3$ stets bei Gegenwart von Ammonsalz aus, obwohl hierdurch die OH'-Konzentration stark erniedrigt wird. Auf

derselben Erscheinung beruht die Verwendung der Aluminiumsalze in der Färberei. Die Faser nimmt aus der Aluminiumsalzlösung, die stets eine geringe Hydrolyse zeigt, das Hydrat auf. Andererseits sind gewisse Farbstoffe befähigt, sich mit $Al(OH)_3$ zu praktisch unlöslichen, sogenannten Tonerdelacken zu verbinden. Das Hydrat stellt also hier die Verbindung zwischen Farbstoff und Faser her.

Die stark dissoziierten Basen wie NaOH und KOH bewirken zunächst auch eine Fällung von $Al(OH)_3$, welche sich aber im Überschusse löst. Es rührt dies daher, daß das $Al^{\cdots}$-Ion in das Anion AlO_2' resp. H_2AlO_3' übergeht.

Die Salze schwacher Säuren können in wässriger Lösung aus den früher angeführten Gründen der Hydrolyse wegen nicht bestehen oder, was dasselbe besagt, die Lösungen der Salze schwacher Säuren enthalten infolge Hydrolyse ausreichend OH'-Ionen, um $Al(OH)_3$ zu fällen. Daher erzeugt NH_4HS eine Fällung von $Al(OH)_3$, ebenso wie wegen der Zersetzung seines Anions $Na_2S_2O_3$. Selbst Aufschlämmungen von $BaCO_3$ und von MnS[49a]) fällen das Hydroxyd. Die löslichen Carbonate geben aus demselben Grund Anlaß zur Bildung basischer Carbonate. Alkaliacetat erzeugt zunächst in neutraler Lösung keine Fällung; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich basisches Aluminiumacetat aus, das beim Erkalten wieder teilweise in Lösung geht. Die Reaktion ist reversibel. Alkaliphosphate fällen trotz ihrer Hydrolyse Aluminiumphosphat, das unlöslich in Essigsäure, aber leicht löslich in Lauge unter Bildung von AlO_2' ist.

Bei Gegenwart organischer Substanzen, welche die Fällung des Hydroxyds verhindern, müssen diese erst zerstört werden.

Ein empfindlicher Nachweis auf $Al^{\cdots}$ ist das Auftreten einer grünen Fluoreszenz bei Zusatz einer alkoholischen Lösung von Morin.[50]) Mit Cobaltnitrat geglüht, bilden Aluminiumverbindungen eine blaue, unschmelzbare Masse von Cobaltoaluminat.

Die quantitative Bestimmung des Aluminiums erfolgt durch Fällung desselben als Hydroxyd und Überführung des letzteren in die wägbare Form des Al_2O_3.

Nach anderen Methoden wird das Aluminium in Form basischer Salze (Acetat, Carbonat) gefällt, doch erfolgt auch hier die Wägung als Oxyd.

Die Trennungen des Al von den gleichwertigen Metallen Fe und Cr ist schwierig, wird aber erreicht, indem man die Unfähigkeit des Al zum Wertigkeitswechsel ausnutzt. Z. B. fällt man Fe elektrolytisch aus einer mit SO_2 reduzierten Lösung[58]) oder oxydiert Cr zu Chromat durch Schmelzen mit $KClO_3$[59]).

Die bisherigen maßanalytischen Methoden[51]) zur Bestimmung des Aluminiums in seinen Lösungen geben keine einwandfreien Resultate.

Handelt es sich um die Bestimmung des metallischen Aluminiums, so können gasometrische Methoden[52]) Platz greifen, welche auf die Bestimmung des beim Behandeln mit Laugen frei werdenden Wasserstoffs hinzielen. Doch sind diese Methoden nur auf relativ reines Aluminium anwendbar.

Die neueren Methoden zur Bestimmung und Trennung des Aluminiums sind von Weber[60]) zusammengestellt.

Kolloidales Aluminium. Billitzer[61]) hat einmal vorübergehend die Bildung eines Aluminiumhydrosols bei Zerstäubung einer dünnen Aluminiumfolie, die um einen Zink- oder Eisendraht gewickelt war, unter Wasser

beobachtet, doch zweifelt er, ob das Metallkolloid als solches schnell ausflockt, oder ob das Metall im Lichtbogen vollkommen verbrennt.

Ehrenhaft[62]) gibt dagegen an, daß er nach der einfachen Bredigschen Zerstäubungsmethode Aluminiumdrähte von 1—2 mm Durchmesser im Wasser mit der spezifischen Leitfähigkeit $1-2\cdot 10^{-6}$ bei Stromstärken von über 30 Ampere in ein milchweißes, opalisierendes Hydrosol verwandeln konnte, welches nach einigen Tagen in das Gel überging. Der Referent möchte hiergegen seiner Überzeugung Ausdruck geben, daß in der milchweißen Flüssigkeit kein Metallsol, sondern das Sol des durch Oxydation (also Verbrennung) entstandenen Aluminiumhydroxyds vorgelegen hat, da alle bisher dargestellten Metallsole tief dunkelbraune (eine Ausnahme macht das rote Goldsol) Flüssigkeiten sind, und auch in neuester Zeit Th. Svedberg[63]) ein solches tief dunkel gefärbtes Sol des Aluminiums allerdings als Organosol dargestellt hat. Er hat dasselbe gewonnen, indem er die Elektroden (am besten aus Aluminium) mit der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums mit eingeschaltetem Glaskondensator, also mit einer Stromquelle, die imstande ist, einen elektrischen Strom von außerordentlich hohem Potentiale und verhältnismäßig geringer Stromstärke zu geben, verband und in eine mit Äther beschickte Porzellanschale eintauchte, welche zerschnittenen Aluminiumdraht enthielt. Dabei entstand nach Schließen des Stromes ein heftiges Funkenspiel zwischen den Metallteilen, während die Flüssigkeit sich durch Zerstäubung des Metalls tief dunkel färbte. Die geschilderte Zerstäubungsmethode ist namentlich für kathodisch schwer zerstäubbare Metalle einer weitgehenden Anwendung fähig. (Lottermoser).

Die Literaturangaben befinden sich hinter dem folgenden Abschnitt „Aluminiumverbindungen".

Aluminiumverbindungen.

Wertigkeit. Aluminium erscheint durchweg in seinen Verbindungen als dreiwertiges Metall; wenigstens sind keine Verbindungen des Aluminiums bekannt, in denen es anderswertig auftritt. Für das Aluminiumchlorid ist die Formel: $AlCl_3$, entsprechend seiner Dampfdichte zwischen 450—760°, gewählt worden.

Bildungs- und Lösungswärmen. Die Bildungs- und Lösungswärmen der wichtigsten Aluminiumverbindungen sind:

	Bildungswärme[1])	Lösungswärme
$AlCl_3$	161000 cal	76800 cal
$AlBr_3$	119700 „	83300 „
AlJ_3	70400 „	89000 „
AlF_3	249000 „	— „
Al_2O_3	380000 „	—
$Al(OH)_3$	297000 „	—
Al_2S_3	122400 „	—

Die **Aluminiumsalze** sind sämtlich durch ihre starke Hydrolyse und daher rührende saure Reaktion charakterisiert.*) Ihre Base $Al(OH)_3$ ist äußerst

*) Die Hydrolyse ist erheblich stärker, als die der Berylliumsalze (Ley[11])).

schwach und sehr schwer löslich, wird aber trotzdem durch die Hydrolyse oft nicht abgeschieden, da sie kolloidal in Lösung bleibt. Die Salze der flüchtigen Säuren sind aus dem gleichen Grunde nicht entwässerbar, sie verlieren beim Erhitzen die hydrolytisch freigemachte Säure und hinterlassen schließlich Tonerde.

Alle wasserlöslichen Salze kristallisieren stark hydratisch und in wasserfreier Form lösen sie sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser. Diese Wärmetönung ist wohl zu einem Teil der Hydrolyse, zum anderen der Hydratisierung zuzuschreiben.

Die Zusammensetzung der Hydrate enthält häufig auf 2 Atome Al eine ganze Zahl von H_2O-Molekeln, so daß zum mindesten eine partielle Bildung von Doppelmolekeln mit Al_2 angenommen werden muß. Die Dampfdichten der wasserfreien Haloide zeigen bei tieferen Temperaturen ebenfalls solche partielle Polymerisation, erst bei höheren Temperaturen sind vorwiegend einfache Molekeln mit Al_1 vorhanden.

Metallorganische Aluminiumverbindungen. Die Aluminiumalkyle wurden durch Einwirkung von Quecksilberalkylen auf Aluminium bei 100^0 dargestellt. Ihre Entstehungsweise zeigt, daß die Alkyle zu Al größere Affinität als zu Hg haben. Sie entzünden sich an der Luft und werden durch Wasser stürmisch in $Al(OH)_3$ und Kohlenwasserstoffe zersetzt entsprechend dem Umstand, daß Al die positive und die Alkyle die negative Rolle in der Molekel haben.

Aluminiummethyl, Sp. 130^0, schmilzt etwas über 0^0. Seine Dampfdichte wurde von Quincke nach der V. Meyerschen Methode zwischen 140^0 und 340^0, zwischen 3,92 und 2,85, sein Molekulargewicht also 1,57 bis 1,15fach zu hoch gegenüber der Formel $Al(CH_3)_3$ gefunden. Buckton und Odling fanden bei der Siedetemperatur mit der Dichte 4,4 sogar das 1,77fache Molekulargewicht nach der Gay-Lussacschen Methode, eine Erhöhung gegenüber dem Quinckeschen Resultat, wie sie der Abwesenheit eines verdünnenden Gases entspricht.

Aluminiumäthyl, Sp. 194^0, zeigt bei 234^0 eine Dampfdichte, die das 1,15fache der theoretisch für $Al(C_2H_5)_3$ berechneten 3,9 beträgt. Durch Jod wird es in $Al_2(C_2H_5)_3J_3$ verwandelt, eine bei ca. 345^0 siedende Flüssigkeit, deren Eigenschaften etwa das Mittel zwischen $Al(C_2H_5)_3$ und AlJ_3 bilden.

Aluminiumpropyl, Sp. 248--252^0.

Aluminiumisoamyl, Sp. 250^0 bei 80--100 mm.[55])

Der Molekularzustand der Aluminiumalkyle ist nach Gefrierpunktsmessungen in Äthylenbromid jedenfalls noch erheblich mehr assoziiert als im Dampf und zwar zunehmend mit wachsender Kohlenstoffzahl des Alkyls. Aus den Befunden berechnen sich die Formeln $[Al(C_2H_5)_3]_{2,1}$, $[Al(C_3H_7)_3]_{2,6}$, $[Al(C_5H_{11})_3]_{2,9}$.

Aluminiumfluorid, AlF_3. M.-G. = 84,1. Zu seiner Darstellung kann man entweder vom Metall selbst oder seinen Verbindungen, die auch in der Natur vorkommen, wie Tonerde und Kryolith, ausgehen; die Darstellung kann ausschließlich auf pyrochemischem Wege geschehen; Fluorwasserstoffgas wirkt erst bei Rotglut auf Aluminium und Tonerde ein. Ist Kryolith das Ausgangsmaterial, so wird er mit Aluminiumsulfat zusammengeschmolzen; Tonerde wird mit Flußspat erhitzt und Chlorwasserstoff darübergeleitet. E. Baud[2]) hat zwei isomere Aluminiumfluoride von der Zusammensetzung $2AlF_3 \cdot 7H_2O$

(Heptahydrat) dargestellt; das durch Eindampfen erhaltene ist in H_2O nicht merklich löslich, dagegen etwas in HF; das durch Alkohol fällbare ist löslich mit + 3000 cal Wärmetönung. Von ärmeren Hydraten ist $Al_2F_6 \cdot H_2O$ nachgewiesen worden.

Anhydrisches Aluminiumfluorid ist praktisch unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien und kann nur durch Glühen mit Calciumoxyd oder Natriumcarbonat zersetzt werden.

Auch ein saures Salz ist beschrieben, das die Zusammensetzung $Al_2F_6 \cdot HF \cdot 5\,H_2O$ haben soll; eine Aluminiumflußsäure, von welcher sich der Kryolith ableiten ließe, hat sich bisher noch nicht isolieren lassen. Tonerde löst sich in wässriger Flußsäure. Die Lösung läßt sich jedoch nicht ohne Zersetzung entwässern.. Ihre starke Hydrolyse verhindert wahrscheinlich auch die Isolierung bestimmter Verbindungen, da die hydrolytisch abgespaltene und kolloid gelöst bleibende Tonerde beim Eindampfen sich in mehr oder weniger zufälligen Verhältnissen den Fluorverbindungen durch Koagulierung beimengt.

Daß AlF_3, ähnlich wie Bor- und Siliciumfluorid, als Neutralteil von komplexen Anionen fungiert, zeigt sich in seinen Doppelsalzen. Solche bildet es zahlreich mit anderen Metallfluoriden, wie AlF_3 mit $3KF$, $3NH_4F$, ZnF_2 usw. Der in der Natur vorkommende Kryolith $AlF_3 \cdot 3\,NaF$ stammt meist aus Grönland; er bildet trikline, fast würfelförmige Kristalle vom spez. Gew. 2,96 und der Härte 2,5. Synthetisch entsteht er durch Lösen von Soda und Tonerde im theoretischen Verhältnis (3 Na : 1 Al) in überschüssiger Flußsäure und Schmelzen des eingedampften Lösungsrückstandes. Das Mineral ist für die Technik von großer Bedeutung, da es das Ausgangsmaterial sowohl für die Sodagewinnung, wie für die Fabrikation von Aluminium und seinen Salzen ist. Hierzu dienen vornehmlich zwei Methoden: man kann Kryolith mit Calciumcarbonat zusammenschmelzen, um so zunächst zu einem Zwischenprodukt, dem Natriumaluminat, zu gelangen, welches als Salz der äußerst schwachen Säure H_3AlO_3 schon durch Kohlendioxyd zersetzt werden kann. Demnach verläuft die Reaktion in zwei Phasen, die durch folgende Schemata zum Ausdruck kommen, wenn wir von dem durch Glühen vertriebenen CO_2 absehen:

a) $3\,NaF \cdot AlF_3 + 3\,CaO \longrightarrow 3\,CaF_2 + Na_3AlO_3,$

b) $2\,Na_3AlO_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3.$

Durch Kochen des Kryoliths mit Kalkmilch bildet sich CaF_2 und Natriumaluminat. Ferner kann man Soda durch Kochen des Kryoliths mit Kalkmilch darstellen. Die Darstellung der Soda im großen, technischen Maßstabe auf diesem Wege scheitert an dem verhältnismäßig wenig ausgedehnten Vorkommen des Kryoliths in der Natur.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$. M.-G. = 133,45. Wasserfreies Aluminiumchlorid wird durch gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Chlor auf Aluminiumoxyd bei Rotglut (s. Al_2O_3, S. 77) oder aus Al-Metall durch Erwärmen in Cl_2- oder HCl-Gas dargestellt.[52])

Das wasserhaltige Salz resp. seine Lösung erhält man durch Auflösen von Aluminium-Metall oder Tonerde in Salzsäure.

Eigenschaften. Die wasserfreie Verbindung ist eine farblose kristallinische Masse. $AlCl_3$ hat schon bei gewöhnlicher Temperatur einen nachweisbaren Dampfdruck, sublimiert bei 183^0 mit Atmosphärendruck, schmilzt daher erst unter erhöhtem Druck bei 193^0. Es stößt an feuchter Luft Nebel aus und ist hygroskopisch. Diese Nebelbildung ohne Erwärmung rührt daher, daß das verdampfende $AlCl_3$, bezw. die abgespaltene HCl in der

Luft Wasserdampf antrifft, mit der es eine Lösung von erheblich kleinerem Dampfdruck bildet. An trockener Luft muß diese Rauchbildung unterbleiben. Spezifisches Gewicht des wasserfreien und wasserhaltigen Aluminiumchlorids und molekulare Leitfähigkeit siehe Tabellen. Seine Dampfdichte zeigt, daß bei tieferen Temperaturen Doppelmolekeln bestehen, bei höheren aber die für $AlCl_3$ normale Dampfdichte 4,6 sehr bald erreicht wird. Nilson und Pettersson[4]) sowie Deville und Troost[5]) geben nachstehende Dampfdichten und Temperaturen an:

T.	350⁰ [5])	440⁰	440⁰ [4])	758⁰	835⁰	943⁰	1117⁰	1244⁰	1260⁰
D.	9,35	9,35	7,79	4,80	4,54	4,56	4,27	4,25	4,28

Die Bestimmungen von Nilson und Pettersson zeigen bei 440⁰ bereits einen Zerfall an, da bei ihnen der Dampf, wie es bei der V. Meyerschen Methode geschieht, durch anderes Gas verdünnt wurde. Bei Deville und Troost, die nach Dumas arbeiteten, hatte der Dampf die Konzentration von 1 Atm. Partialdruck.

Neuere Bestimmungen des Molekulargewichtes im Äther führten in Übereinstimmung mit früheren Werten zur Molekulargröße $AlCl_3$. Gefunden wurde als M.-G. 137, 154, 169, 189.[6])

Die wasserfreie Verbindung ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich und zeigt auch dadurch, daß sie kein starker Elektrolyt ist.

Besondere Anwendung findet das Aluminiumchlorid bei bestimmten organischen Reaktionen. Es handelt sich bei diesen sog. Friedel-Craftsschen Reaktionen darum, dem Alkylhalogen das Halogen und Kohlenwasserstoffen Wasserstoff unter Bildung von Halogenwasserstoff zu entziehen, allgemein nach dem Schema:

$$XCl + YH \longrightarrow HCl + XY,$$

wo X das betreffende Alkyl und Y den Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Durch Anwesenheit von Aluminiumchlorid wird diese Reaktion unterstützt. Statt $AlCl_3$ kann auch eine Mischung von Aluminiumspänen und $HgCl_2$ zur Verwendung gelangen.[8]) Diese katalytische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt sich nach L. Gattermann[9]) durch das Entstehen von Doppelverbindungen, also das Eintreten sog. Zwischenreaktionen, die für die Reaktion von Bedeutung sind.

Ferner beschleunigt $AlCl_3$ die Umsetzungsgeschwindigkeit von Sulfurylchlorid und Schwefel zu Schwefel und Schwefeldichlorid:

$$SO_2Cl_2 + 2S = S_2Cl_2 + SO_2,\ SO_2Cl_2 + S = SCl_2 + SO_2,$$

die sonst erst bei 200⁰ mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Diese Reaktionen treten bei Gegenwart einer geringen Menge $AlCl_3$ schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; und zwar um so schneller und bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr $AlCl_3$ zugegen ist. Dabei wird ein Zwischenprodukt gebildet, das Aluminiumschwefeltetrachlorid $AlCl_3 \cdot SCl_4$, das für die katalytische Wirksamkeit des $AlCl_3$ von Bedeutung ist.[10])

Molekulare Leitfähigkeiten[11])

Über die Hydrolyse der wässrigen Lösungen orientieren die folgenden Messungen der Molarleitfähigkeit (25⁰):

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu =$	99,9	106,9	114,1	123,8	131,0	138,0

Aus den Zahlen berechnet Ley[11]) für seine verdünnteste Lösung ($v = 1024$) eine Hydrolyse von ca. 4,5 Proz. Bei 99,7⁰ findet er durch In-

versionsversuche folgende Hydrolysengrade x in Prozent bei den Verdünnungen v

v =	32	64	128	256	512 l/Mol
x =	8,0*)	13,2	19,7	28,2	41,4 Proz.

Die Hydrolyse ist durchweg geringer als die von $FeCl_3$ entsprechend der Überlegenheit des $Al(OH)_3$ als Base über $Fe(OH)_3$.

Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt von Lösungen von Aluminiumchlorid; $AlCl_3$ und $AlCl_3 \cdot 6H_2O$[12])

Temp.	Spezifisches Gewicht	g in 100 g Lösung. wasserfrei	mit Kristallwasser
15°	1,0361	5	9,039
"	1,0734	10	18,077
"	1,1125	15	27,154
"	1,1537	20	36,154
"	1,1968	25	45,193
"	1,2422	30	54,231
"	1,2905	35	63,269
"	1,3415	40	72,308

Nach kryoskopischen Messungen[63]) fanden Biltz und Julius Meyer $AlCl_3$ selbst in wässriger Lösung zur mindestens doppelten Molekulargröße assoziiert.

Doppelverbindungen des $AlCl_3$. Mit einer Reihe von Chloriden sowohl der Metalloide, wie der Metalle bildet $AlCl_3$ Doppelverbindungen; so 1 $AlCl_3$, SCl_4, 2 PCl_3, 2 KCl, 2 NaCl. (Über Verbindungen mit NH_3 s. Nachtrag.)

E. Baud[10a]) hat folgende Alkalidoppelchloride durch Erhitzen auf 250°—270° in zugeschmolzenen Glasröhren dargestellt; es muß allerdings noch als unentschieden gelten, wieweit es sich dabei um chemische Individuen handelt:

Al_2Cl_6, 2NaCl	Bildungswärme	+11,84 cal
Al_2Cl_6, 2KCl	"	+26,38 "
Al_2Cl_6, $2NH_4Cl$	"	+26,53 "
Al_2Cl_6, 3NaCl	"	+15,29 "
Al_2Cl_6, 3KCl	"	+30,53 "
Al_2Cl_6, 6NaCl	"	+19.45 "
Al_2Cl_6, 6KCl	"	+36,63 "

E. Baud bezeichnet die beiden letzteren Doppelchloride als gechlorte Kryolithe.

Die geschmolzene Doppelverbindung, $AlCl_3 \cdot 2NaCl$, diente Bunsen zur Darstellung des Aluminiums auf elektrolytischem Wege.

Entsprechend seiner schwachen Neigung zur Ionisation und seiner Löslichkeit in organischen Stoffen bildet es mit solchen auch eine ganze Reihe definierter fester Verbindungen. Eine wichtige Rolle spielen die $AlCl_3$-Verbindungen organischer Chloride bei den Friedel-Craftsschen Synthesen. Bekannt sind solche mit Säurechloriden $RCOCl \cdot AlCl_3$.[58]) Ferner gibt es Verbindungen mit Äther $AlCl_3 \cdot C_4H_{10}O$, mit Anisol $AlCl_3 \cdot C_7H_8O$, mit Estern wie Äthylbenzoat $AlCl_3 \cdot C_9H_{10}O_2$, Äthylmalonat $AlCl_3 \cdot C_7H_{12}O_4$ mit o-Nitrotoluol $AlCl_3 \cdot C_7H_7NO_2$, mit m-Dinitrobenzol $AlCl_3 \cdot C_6H_4(NO_2)_2$.[56])

*) Aus Methylacetatkatalyse ca. 8,8 Proz.

Eine komplizierte Verbindung bildet sich aus Benzol, Kalomel und $AlCl_3$ von der Zusammensetzung $2AlCl_3 \cdot Hg_2Cl_2 \cdot 2C_6H_6$.[57])

Zwischen der Anzahl von Cl- resp. O-Atomen der organischen Molekeln und der Anzahl gebundener $AlCl_3$-Molekeln ist keine einfache Beziehung gefunden worden, obwohl für das Zustandekommen solcher Additionen wahrscheinlich die genannten Atome wesentlich sind.

Alle diese Doppelverbindungen werden durch Wasser energisch zersetzt, offenbar indem die Affinität des $AlCl_3$ zu H_2O die organischen Molekeln durch H_2O verdrängt.

Eine Doppelverbindung des $AlCl_3$ [7]) mit H_2S ist $Al_2Cl_6 \cdot 2H_2S$, die sich unter Atmosphärendruck bei -45^0 in H_2S und in die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbindung $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$ dissoziiert. Die H_2S-Dissoziationsspannung der letzteren erreicht erst bei $+60^0$ den Druck einer Atmosphäre. Beide Verbindungen entstehen aus $AlCl_3$ und verflüssigtem H_2S; die letztere Verbindung gibt als Lösungswärme $+150{,}56$ cal, daraus folgt die Bildungswärme: H_2S (Gas) $+$ Al_2Cl_6 (fest) $=$ $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$ (fest) $+$ 9,45 cal.

Eine Doppelverbindung Al_2Cl_6, $2SO_2$ wird mit flüssiger SO_2 oder durch Sublimation von $AlCl_3$ in SO_2 erhalten. Al_2Cl_6 (fest) $+$ $2SO_2$ (gasf.) $=$ Al_2Cl_6, $2SO_2$ (fest) $+$ 28,93 cal. $Al_2Cl_6 \cdot 2SO_2$ verliert bei 80^0 $1SO_2$; Al_2Cl_6, SO_2 destilliert bei 200^0 unter Bildung von SCl_4 und $Al_2Cl_6 \cdot SCl_4$.

Aluminiumbromid, $AlBr_3$. M.-G. $=$ 266,98, und $AlBr_3 \cdot 6H_2O$. Das Bromid entsteht durch freiwillige Vereinigung seiner beiden Elemente unter Feuererscheinung. Aus Tonerde und Brom ist es nur bei sehr hoher Temperatur zu erhalten, wenn gleichzeitig durch Kohlenstoff der starken Affinität des O_2 zum Al Konkurrenz geboten wird[12a]) (vergl. Al_2O_3, S. 77).

Durch Sublimation erhält man es in farblosen, glänzenden Blättchen. Seine Verbrennungswärme zu Al_2O_3 und Br beträgt 41000 cal.

Es raucht aus denselben Gründen wie $AlCl_3$ an feuchter Luft und ist noch hygroskopischer wie dieses. Sm. 93^0. Sp. 260^0. Spez. Gew. 2,45.

In Berührung mit wenig Wasser gebracht, erfolgt explosionsartige Zersetzung. Die Affinität des Al zu Sauerstoff überwiegt dabei die des Brom so sehr, daß $AlBr_3$ im Sauerstoffstrom zu Al_2O_3 und Br_2 mit Flamme verbrennt.

Das wasserfreie Bromid ist mit $AlCl_3$ in vielen organischen Medien löslich; in siedendem Brom, das nur geringe dissoziierende Kraft besitzt, bildet es Doppelmolekeln: Al_2Br_6. Beckmann fand nämlich als Molekulargröße ($Al_2Br_6 = 534$ ber.) 531, 550, 528, 562, 584.[13]) Die Dampfdichte[5]) 18,6 statt 10,5 ergibt die Molekularformel Al_2Br_6.

Nach kryoskopischen Messungen von Biltz und Julius Meyer[63]) ist $AlBr_3$ sogar in wässriger Lösung stark polymer, indem trotz der Hydrolyse das Molekulargewicht zwischen den Normalitäten 0,08 und 4,36 zu 350 bis 460 statt 267 gefunden wurde.

Doppelverbindungen des $AlBr_3$. Von $AlBr_3$ gilt im wesentlichen das bei $AlCl_3$ Gesagte. Es wirkt in organischen Synthesen als sehr starker Br-Überträger. Seine katalytische Wirkung bleibt übrigens auch in Fällen aus, wo Additionsverbindungen vorhanden sind, wie Bruner am Beispiel der festen gelben Nitrobenzolverbindung $AlBr_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$ zeigen konnte. Von weiteren Verbindungen sei eine solche erwähnt, die aus Äthylenbromid durch Reaktion mit Al entsteht. Ihre Zusammensetzung scheint noch nicht völlig sichergestellt.[60])

Aluminiumjodid, AlJ_3. M.-G. = 407,65 und sein Hydrat $AlJ_3 \cdot 6H_2O$. Das Jodid[5]) entsteht auf analoge Weise wie das Bromid, durch Einwirkung von Aluminium auf Jod bei der gleichen Temperatur; seine Lösung nach Gustavson durch Vereinigung dieser beiden Stoffe in Schwefelkohlenstoff.[14])

Seine Dampfdichte von 27 bei 440° ist etwas geringer als die für Al_2J_6 berechnete 28,3, entspricht also einer geringen Dissoziation der Doppelmolekeln in einfache. Spez. Gew. 2,63. Sp. 350°.

Seine sonstigen Eigenschaften ähneln denen des Bromids; die Verbrennlichkeit des Jodids ist eine noch größere als die des Bromids; der Dampf des Jodids und die Luft bilden nach Deville ein explosibles Gemisch.

Mit Alkalijodiden bildet Aluminiumjodid Doppelsalze.

Die drei Haloide ergeben folgende Vergleichsübersicht:

	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlJ_3
Spez. Gew.	—	2,54	2,63
Schmelzpunkt	193°	93°	125°
Siedepunkt	184°	260°	350°
Bildungswärme	161	119,7	70,4 cal.

Die Bildungswärmen der Halogenverbindungen wachsen also mit fallendem Atomgewicht des Halogens.[2]) Der Siedepunkt dagegen nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu; während sich für die übrigen physikalischen Konstanten keine ausgesprochene Gesetzmäßigkeit aus den bisher vorliegenden Daten erkennen läßt.

Aluminiumrhodanid, $Al(SCN)_3$. Während bisher noch kein Mittel gefunden worden ist, um das Aluminiumcyanid herzustellen, da sich Aluminiumhydroxyd in Blausäure nicht auflöst, gelingt das bei der Sulfocyansäure wegen ihrer viel größeren Stärke. $Al(SCN)_3$ wird dargestellt durch Einwirkung von Rhodanverbindungen auf $Al_2(SO_4)_3$.

Aluminiumrhodanid dient als Beizmittel bei dem Alizarindruck, und zwar für Baumwolle; die Ursache ist darin zu finden, daß das Aluminiumrhodanid hydrolytisch Tonerde abscheidet, die sich einerseits mit der Faser des Gewebes, andererseits mit dem Dioxyanthrachinon zu unlöslichen Verbindungen vereinigt. Die Entfärbung der häufig durch Eisenoxydsalze rötlich gefärbten Rhodanidlösung, die durch Reduktion der Eisensalze herbeigeführt wird, gilt als Zeichen dafür, daß der Beizprozeß sich seinem Ende nähert.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3. M.-G. = 102,2. Tonerde.

Das Aluminiumoxyd findet sich in der Natur in kristallisiertem Zustande

a) als Korund, durch Eisen verunreinigt,
b) als Rubin, durch Chromsalze rot gefärbt,
c) als Saphir, durch Cobaltsalze blau gefärbt,
d) als „orientalischer Topas“ gelb und
e) als „orientalischer“ Amethyst violett gefärbt, vielleicht infolge organischer Beimengungen,
f) als Schmirgel, kristallinisch.

Die Hauptfundstätten sind in Kleinasien, auf Naxos, in Massachusetts.

Kristallformen: Diese Modifikationen des Aluminiumoxyds erscheinen in rhomboedrischen Formen.[15]) Der Habitus der Kombinationen ist spitzpyramidal, prismatisch, rhomboedrisch; häufig sind tonnen- oder faßähnliche Gestalten.

Darstellung: Es sind nur pyrochemische Wege, auf welchen Aluminiumoxyd erhalten werden kann; deren gibt es aber eine größere Anzahl:

es bildet sich direkt aus seinen Grundstoffen, bei dem Erhitzen von Aluminium an der Luft; es ist das Zersetzungsprodukt von Tonerdehydrat und Aluminiumsalzen beim Glühen an feuchter Luft, und zwar im amorphen Zustande. H. Ginth[15a]) hat ziemlich reine kristallisierte Tonerde (81,8 Proz. Al_2O_3) durch Schmelzen von Bauxit im elektrischen Ofen dargestellt. So glückte denn auch die Darstellung der Edelsteine, der Rubine usw. A. Gaudin[16]) gelang die Synthese der Rubine, indem er in einem Knallgasgebläse bei 2700° Ammoniumalaun mit Chromoxyd zusammenschmolz; A. Verneuil gelang es, einen Rubin von 2,5—3 g (D = 4,01) herzustellen, der im Gegensatz zu dem von A. Gaudin nicht opak, sondern durchsichtig war.[16a]) Mit Hilfe des neuen Verfahrens von Goldschmidt lassen sich jetzt leicht die zur Herstellung nötigen hohen Temperaturen und als Nebenprodukt größere Stücke von Korund und auch Rubin gewinnen.

Cr_2O_3 ist im Rubin in fester Lösung enthalten. Aus der Farbstärke der Rubine darf nicht auf den Chromgehalt geschlossen werden.[16b])

Die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff ist jedenfalls besonders groß. Dies erhellt bereits aus dem Vergleich folgender thermochemischer Daten:

$^1/_3$ Al + $^1/_2$ O = 63 cal	$^1/_3$ Al + $^1/_2$ O = 63 cal
$^1/_3$ Al + Cl = 54 "	$^1/_2$ Mg + $^1/_2$ O = 72 "
$^1/_3$ Al + Br = 41 "	K + $^1/_2$ O = 49 "
$^1/_3$ Al + J = 23 "	$^1/_2$ Mn + $^1/_2$ O = 45 "
$^1/_3$ Al + F = 83 "	$^1/_3$ B + $^1/_2$ O = 45 "
$^1/_3$ Al + $^1/_2$ S = 21 "	$^1/_4$ Si + $^1/_2$ O = 46 "

Darnach ist von den Oxyden nur die Bildungswärme des MgO überlegen, und von den Aluminiumverbindungen bildet sich das Oxyd nächst dem Fluorid mit der bei weitem größten Energie. Daß die Affinitäten, d. h. die Änderungen der freien Energie, hiermit parallel gehen, zeigen die Beobachtungen über die Zersetzlichkeit des Al_2O_3 durch die Halogene.

Chlor verwandelt darnach Tonerde „teilweise bei Weißglut“ in Chlorid, führt also vermutlich zu einem Gleichgewicht mit eben meßbarem O_2-Partialdruck, Brom wirkt unter gleichen Umständen nur dann merklich ein, wenn Kohlenstoff den entstandenen Sauerstoff durch chemische Bindung beseitigt. Beim Chlor wirkt Kohlenstoff a fortiori in analogem Sinne.

Auf der außergewöhnlich hohen Verbindungswärme des Al_2 mit O beruht das Goldschmidtsche Verfahren[17]) in seinen verschiedenen Anwendungsformen. Wie bereits oben erwähnt, läßt der große Betrag der Bildungswärme von Al_2O_3 mit Wahrscheinlichkeit auf eine sehr starke Affinität des Al zum Sauerstoff schließen. Daß diese Affinität in der Tat stärker ist als die sehr vieler anderer Elemente, beweist das Goldschmidtsche Verfahren. Nach diesem gelingt es, alle Schwermetalloxyde sowie die Sauerstoffverbindungen mancher Metalloide zum Element zu reduzieren, indem man sie mit feingepulvertem Aluminiummetall vermengt. Die Reaktion braucht nur durch Erhitzung an einer Stelle eingeleitet zu werden, um dann vermöge der eignen Reaktionswärme ihren Fortgang zu nehmen. Zur Einleitung der Reaktion dient eine „Zündkirsche“, eine Kugel aus feingepulvertem Al und einem an Sauerstoff reichen Stoffe, in die ein Mg-Draht gesteckt ist. Cr und Mn sind zuerst nach diesem Verfahren rein, d. h. kohlenstofffrei dargestellt worden. Die höchste bei diesem Oxydations-Reduktions-Vorgange erreichte Temperatur

wird nach roher Schätzung zu 3000° angegeben. Bei geeigneter Versuchsanordnung schmilzt das entstehende Al_2O_3 und bildet erstarrt als künstlicher Korund ein wertvolles, durch seine Härte ausgezeichnetes Schleifmaterial. Inwiefern die hohe Temperatur für diese Metallreduktionen ausschlaggebend ist, läßt sich nicht entscheiden; vielleicht wirkt sie nur reaktionsbeschleunigend, möglicherweise liegen aber auch die Gleichgewichte

$$Al + \text{Metalloxyd} \rightleftarrows Al_2O_3 + \text{Metall}$$

bei hoher Temperatur für eine Reduktion des betreffenden Metalls günstiger als bei tiefer.

Das Goldschmidtsche Thermit-Verfahren zum Verschweißen von Metallstücken beruht ebenfalls auf der hohen Wärmetönung solcher Reaktionen und ist mit dem obigen Verfahren im wesentlichen identisch. Man umgibt die Schmelzstücke mit einem Gemisch von Al und Eisenoxyd und leitet die Reaktion, wie geschildert, ein. Die sich entwickelnde Wärme ermöglicht Hartlötung und Schweißung.

Eigenschaften des Aluminiumoxyds: Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 3,725 und 4,11, je nach der Modifikation, in der es sich befindet, ob amorph, kristallinisch oder kristallisiert. Auch die Art und Weise der Darstellungsart scheint dabei eine Rolle zu spielen. Seine Dichtigkeit nimmt zu mit der Höhe der Temperatur, bei der es hergestellt wird. Demnach scheint das in der Natur in Form von Korund, Saphir und Rubin, Schmirgel vorkommende Aluminiumoxyd, welches das höchste spezifische Gewicht, nämlich bis zu 4,1, besitzt, bei sehr hoher Temperatur entstanden zu sein.

Sein Verhalten ähnelt dem des Calciumoxyds, des gebrannten Kalkes, in dieser wie auch in anderer Hinsicht. Wie dessen Reaktionsfähigkeit dem Wasser gegenüber je nach der Höhe der Brenntemperatur abnimmt, so geschieht es auch bei dem Aluminiumoxyd; wenig geglühtes hydratisiert sich leicht, stark geglühtes schwierig.

Seine Härte folgt unmittelbar auf die des Diamants, nach der mineralogischen Härteskala ist sie gleich 9. Aus diesem Grunde wird es als Polier- und Schleifmittel von Glas, Metallen usw. und zur Herstellung von Achsenlagern der Uhren, Wagen, wo möglichst geringe Reibung erforderlich ist, verwendet. Nach G. C. Schmidt soll reines Al_2O_3 unter dem Einfluß von Kathoden- und Kanalstrahlen nicht leuchten, während die feste Lösung von Chromoxyd in Aluminiumoxyd ein intensiv rotes Fluoreszenzlicht gibt.[18])

Al_2O_3 ist in Wasser so gut wie unlöslich, seine Löslichkeit in Säuren ändert sich mit der Modifikation, in welcher es sich befindet; im amorphen Zustande löst es sich in verdünnten Säuren schwer, in konzentrierten leicht. Auch vorhergehendes, stärkeres Glühen vermindert seine Löslichkeit. Daher ist kristallisiertes Aluminiumoxyd unlöslich in Säuren, und muß durch Schmelzen mit Ätzkali oder saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen werden.

In Alkalien löst es sich auf, über die Ursachen dieser Löslichkeit siehe unter Aluminiumhydroxyd.

Bisher galt Tonerde als nicht reduzierbar durch Kohle, es gelingt aber, wenn beide Stoffe in Gasform zusammentreffen; diese Formart wird im elektrischen Ofen bei einer Stromstärke von 300 Amp. und einer Spannung von 65 Volt erreicht. Das Reduktionsprodukt ist Aluminiumcarbid, Al_4C_3.[12]) Ferner kann Aluminiumoxyd reduziert werden, indem Kohle und Calcium-

oxyd bei 3000°—4000° auf Al_2O_3 einwirken. Als Zwischenprodukt bildet sich Calciumcarbid; Calciumoxyd wirkt als Überträger und wird quantitativ restituiert: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$, $Al_2O_3 + CaC_2 = Al_2 + 2CO + CaO$.[20])

Aluminiumoxyd läßt sich leicht mit Hilfe der Thénardschen Reaktion erkennen; wird es im amorphen Zustande mit einer Lösung von salpetersaurem Cobaltoxydul befeuchtet und geglüht, so tritt eine intensive Blaufärbung ein.

Nach H. J. Blackmore entsteht durch Reduktion des Oxyds ein blaues Suboxyd, das nach ihm die Basis des Ultramarins (s. dieses) sein soll.[20a])

Aluminiumhydroxyde. Wenn bei dem Oxyd seine verschiedenen Modifikationen gewissermaßen nur angedeutet sind durch kleine Eigenschaftsänderungen, so treten sie bei dem Hydroxyd in der Natur, wie künstlich dargestellt, deutlich hervor; auch sie unterscheiden sich besonders durch den Grad ihrer Löslichkeit. So zeigte das von W. Crum[21]) dargestellte ein anderes Verhalten als das von Graham.[22]) Letzteres hat beizende Wirkungen, bildet mit Farbstoffen Lacke, seine koagulierte Masse löst sich in verdünnten Säuren, es reagiert schwach basisch auf rotes Lackmuspapier*), während ersteres all diese Eigenschaften nicht besitzt.

In der Natur kommen drei Hydroxyde vor von der Zusammensetzung $Al_2O_2(OH)_2$, $Al_2O(OH)_4$ und $Al_2(OH)_6$; als Diaspor, Hydrargillit, Bauxit; sie können als Al_2O_3 mit $1,2,3H_2O$ aufgefaßt werden.

Die schwer lösliche Modifikation entsteht durch die Hydratationsreaktion des schwach geglühten Aluminiumoxyds; ferner wird amorphes Hydroxyd aus Aluminiumsalzen durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien gefällt. (Siehe unter analytische Reaktionen.) Auch hierbei wird zunächst die löslichere und unbeständigere Form abgeschieden[23]), die allmählich in die unlöslichere übergeht. Demgemäß ist es im zuerst gefällten Zustande gallertartig, dann gummiähnlich, zuletzt ein weißes Pulver.

Aus dem Bauxit kann sehr reines Hydroxyd gewonnen werden, indem man ihn in Natronlauge bis zur Sättigung löst und die Flüssigkeit mit kristallisierter Tonerde durchrührt. Dabei scheidet sich der größte Teil des Hydroxyds ab, weil eine Lösung, die mit amorphem Aluminiumhydroxyd im Gleichgewicht ist, in bezug auf die schwer lösliche kristallisierte Modifikation übersättigt sein muß.[24])

Durch steigende Erhitzung kann allmählich dem Hydroxyd das Wasser entzogen werden, bis es bei dem Glühen in das Oxyd übergeht.

Im Wasser ist das Hydroxyd sehr schwer löslich, dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien leicht. Die Löslichkeit in letzterem hat folgende Ursache[24]): Das Gleichgewicht, welches zwischen dem Bodenkörper $Al(OH)_3$, seinem gelösten Teil und seinen Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und OH' besteht, wird durch Hinzufügen eines stark dissoziierten Hydroxyds verschoben:

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons H^{\cdot} + H_2AlO_3' \text{ oder } 3H^{\cdot} + AlO_3''' \text{ oder } H^{\cdot} + AlO_2' + H_2O$$

es entsteht ein Alkalialuminat, dessen Anion AlO_3''' resp. AlO_2' sich durch Verbrauch von $Al(OH)_3$ bildet. Der Verlust, der dadurch an $Al(OH)_3$ entsteht, muß ersetzt werden, und zur Herstellung des Gleichgewichts weiteres Aluminiumhydroxyd in Lösung gehen, so lange, bis die Konzentration des

*) Es ist allerdings fraglich, ob es durch Dialyse ganz frei von Alkalihydroxyd erhalten werden kann.

Hydroxylions zu gering geworden ist, um weiteres Aluminat bilden zu können. Lösungen von Ammoniak sind wegen seiner geringen Dissoziation zu arm an OH′, um Aluminat im merklichen Maße zu bilden, daher scheiden auch Aluminatlösungen durch Zusatz von NH_4-Salz die Tonerde wieder aus.

Ihrem chemischen Charakter nach sind also die Aluminiumhydroxyde sowohl Säure wie Basis, demnach zu den amphoteren Elektrolyten zu zählen. In beiden Funktionen ist die Tonerde, wie alle solchen Stoffe, schwach. Als Base zeigt sie dies durch die starke Hydrolyse ihrer Salze. Sie ist jedoch hierin stärker als das sonst ähnliche $Fe(OH)_3$.

Eine besondere Eigentümlichkeit weist das Aluminiumhydroxyd noch auf: seine Fällung bleibt bei Anwesenheit von organischen Stoffen aus. (Siehe unter analytischen Reaktionen.)

Endlich kann Aluminiumhydroxyd durch anhaltendes Kochen in eine säure- und alkaliunlösliche Modifikation verwandelt werden.

Eine technisch wichtige Eigenschaft des Tonerdehydroxyds ist, sich mit Farbstoffen zu unlöslichen, gefärbten Verbindungen zu vereinigen (Tonerdelacke), so daß es als Bindeglied zwischen Faser der Gewebe und Farbstoffen dient (siehe auch unter Aluminiumsulfat).

Kolloidales Aluminiumhydroxyd. Die älteste Angabe über das Hydrosol des Aluminiumhydroxyds rührt von Crum[25]) her. Er erhitzte die stark verdünnte Lösung eines basischen Aluminiumacetats, $Al(OH)(OCOCH_3)_2$, im geschlossenen Gefäß längere Zeit auf dem Wasserbade und erreichte hierdurch eine weitgehende Hydrolyse des Salzes in das Hydrosol des Aluminiumhydroxyds und Essigsäure. Durch länger fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit bei Atmosphärendruck unter Ersatz des verdampften Wassers konnte er die Essigsäure verjagen und erhielt dann, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit nur 0,25 Proz. an Aluminiumhydroxyd enthielt, ein Tonerdehydrosol, welches von Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure (Schwefelsäure wirkt dabei weit energischer als Salz- und Salpetersäure) und von den Salzen der Schwefelsäure ins Gel verwandelt wird. Die Alkalisalze anderer Säuren, namentlich der Essigsäure, erzeugen erst in großer Menge zugesetzt Niederschläge, welche mit reinem Wasser wieder das flüssige Hydrosol ergeben, also als feste Hydrosole anzusehen sind. Das Crumsche Hydrosol wirkt Farbstoffen gegenüber nicht als Beizmittel, d. h. gibt mit ihnen keine Adsorptionsverbindungen. Das aus dem Hydrosol gefällte Gel löst sich nicht in Säuren zu den entsprechenden Salzen auf, es wird deshalb von Graham in Analogie zu der ebenfalls in Säuren unlöslichen Metazinnsäure als Metatonerdehydrat bezeichnet. Nach Graham wird auch durch Dialyse einer Lösung von essigsaurer Tonerde, die durch mehrtägiges Erhitzen verändert worden ist, das Hydrosol des Metatonerdehydrats gewonnen. Dagegen erhielt Graham[25a]) durch Lösen von frisch gefälltem und rein ausgewaschenem Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchloridlösung oder auch in Aluminiumacetatlösung und Dialyse dieser Lösung ein Hydrosol des Aluminiumhydroxyds, welches sich nicht vollkommen von einem Gehalt an Chlor resp. Essigsäure befreien läßt, ohne in das Gel überzugehen. Zeigt dieses Verhalten des Grahamschen Tonerdehydrosols schon dessen Unbeständigkeit, so ist es verständlich, daß dasselbe selbst bei geringer Konzentration binnen wenigen Tagen spontan koaguliert, wenn es auch möglich ist, ein solches mit einem Gehalt von 0,5 Proz. an Tonerde unverändert zum Sieden zu erhitzen. Alle Elektrolyten, selbst Ammoniak, nicht dagegen Alkohol und Nichtelektrolyte wie Zucker, verwandeln es sofort in das Gel,

ja, ein 2—3 Proz. an Tonerde enthaltendes Hydrosol gelatiniert sogar, wenn es in ein Glas umgegossen wird, welches vorher nicht mit destilliertem Wasser ausgespült worden war. Das Hydrosol zeigt Lackmuspapier gegenüber eine schwach alkalische Reaktion, indem es auf dem Papier gerinnt, es wirkt Farbstoffen gegenüber als Beizmittel, gibt also mit ihnen Adsorptionsverbindungen (Farblacke). Das durch Elektrolyte oder auf eine andere beschriebene Art gefällte Hydrogel löst sich leicht in Säuren zu den entsprechenden Aluminiumsalzen auf.

Eingehende Untersuchungen über das Verhalten reinen Aluminiumhydroxydgels zu wechselnden Mengen von Salzsäure hat E. A. Schneider[25b]) angestellt, die eine außerordentlich wertvolle Ergänzung der Crumschen und Grahamschen Arbeiten bilden. Im allgemeinen kann man sagen, daß das Gel des Aluminiumhydroxyds von verdünnter Salzsäure in der Wärme zu einer meist opalisierenden, von einem Gehalt an 7 Mol HCl auf 1 Mol Al_2O_3 an aber klaren Flüssigkeit gelöst wird, die offenbar neben einem Kristalloid ein Hydrosol enthält, da die von einem geringen Rückstande an Aluminiumhydroxyd, welcher bei sehr geringen Mengen von HCl (unter 5 Mol auf 1 Mol Al_2O_3) verbleibt, abfiltrierte Flüssigkeit nach starkem Verdünnen auf Zusatz eines Tropfens einer außerordentlich verdünnten Schwefelsäure ein Gel ergibt, dessen Menge um so größer ist, je weniger Salzsäure angewendet worden war und je länger das Aluminiumhydroxyd, welches zur Behandlung mit Salzsäure benutzt wurde, nach der Fällung mit Ammoniak in Berührung mit der ammoniakalischen Lösung geblieben war. Daneben bleibt aber immer bei der Fällung mit Schwefelsäure ein beträchtlicher Anteil des Aluminiums in Lösung, und zwar naturgemäß umgekehrt um so mehr, je mehr Salzsäure zur Lösung verwendet worden war. Eine Lösung von 0,17 g Al_2O_3 als Hydroxyd in 20 ccm rauchender Salzsäure gibt mit Schwefelsäure überhaupt keine Fällung mehr, es ist also alles Aluminium in diesen letzteren, sicher kristalloid gelösten Zustand übergegangen. Eine eingehende qualitative Untersuchung der mit wenig Salzsäure gewonnenen Hydrosole ergab, daß wohl konzentrierte, nicht aber verdünnte Salz- und Salpetersäure ein Gel ausfällen, und daß das Hydrosol auf dem Wasserbade sogar mehrere Male zu dünnen, durchsichtigen Häutchen eingedampft werden kann, einem festen Hydrosol, welches mit Wasser wieder das ursprüngliche opalisierende Hydrosol erzeugt, während nur wenig Gel zurückbleibt. In diesem unzweifelhaft chlorhaltigen Produkte lassen sich durch Silberionen in der Kälte keine Chlorionen nachweisen, in der Hitze entsteht allerdings Chlorsilber, aber nebenbei durchaus keine Gelbildung des Hydrosols. Offenbar ist nur der Chlorgehalt desselben durch NO_3 ersetzt worden. Mit Silberoxyd dagegen wird neben Chlorsilber alle Tonerde als Gel abgeschieden.

Ferner hat Schneider gefunden, daß sich Aluminiumhydroxydgel in Ferrichlorid- und Ferrinitratlösung ebenfalls auflöst und die erhaltenen Flüssigkeiten dasselbe Verhalten zeigen, wie die Lösung von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure, nur daß hier in dem durch einen Tropfen Schwefelsäure entstandenen Niederschlage außer Aluminium auch Eisen enthalten ist. Aber auch in diesen Fällen ist sowohl Aluminium als Eisen im Filtrate von dem durch Schwefelsäure erzeugten Koagulum noch in beträchtlicher Menge vorhanden. Ferrisulfatlösungen verhalten sich etwas abweichend, da diese beim Verdünnen und beim Erwärmen basische Salze als Gele ausscheiden, deren Menge durch die Anwesenheit von Aluminiumhydroxyd naturgemäß noch vermehrt wird,

so zwar, daß in der Hitze sogar alles Eisen in den Niederschlag geht und im Filtrat nur Aluminium nachzuweisen ist.

In neuerer Zeit haben dann Hantzsch und Desch[26]) eine sehr einfache Methode zur Gewinnung von Aluminiumhydroxydhydrosolen beschrieben, die eine Vereinfachung der von Graham befolgten Darstellungsweise bedeutet; denn die Auflösung von Aluminiumhydroxydgel in Aluminiumchloridlösung gelingt nur schwierig. Sie versetzen Aluminiumchloridlösung so lange mit verdünntem Ammoniak, bis ein entstandener Niederschlag beim Stehen sich gerade nicht mehr auflöst, unterwerfen diese Lösung der Dialyse und erhalten auf diese Weise eine klare, farblose Flüssigkeit, in der Chlorionen direkt nicht, sondern erst nach Zerstörung des Kolloids durch Ammoniak nachweisbar sind. Das Hydrosol reagiert deutlich sauer und wird von Elektrolyten mit Ausnahme der Salz- und Salpetersäure ins Gel übergeführt Beim Eindampfen auf dem Wasserbade dagegen entsteht eine glasartige Masse, die mit Wasser ein opalisierendes Hydrosol bildet, also ein festes Hydrosol darstellt. Es haben somit die Schneiderschen Versuche über das Verhalten des Aluminiumhydroxydgels zu Salzsäure in dieser Hinsicht eine wertvolle Bestätigung erfahren.

Die von Biltz[26a]) bei Nitraten vierwertiger und dreiwertiger Metalle mit großem Erfolge zur Darstellung von Hydroxydhydrosolen angewendete Methode der hydrolytischen Spaltung durch Dialyse versagt beim Aluminiumnitrat fast vollkommen, es bleibt nur ein sehr geringer Aluminiumgehalt als Tonerdehydrosol im Dialysator zurück, während der größte Teil des Aluminiumnitrats unzersetzt durch die Membran diffundiert.

Arthur Müller[26b]) hat durch Behandlung einiger Salzlösungen mit Alkalien bei Gegenwart von Glyzerin klare Flüssigkeiten erhalten, die in der Regel beim Erhitzen und starkem Verdünnen mit Wasser Gele ausscheiden. Ob man in diesen Flüssigkeiten Hydrosole der entsprechenden Metallhydroxyde oder Lösungen komplexer Salze anzunehmen hat, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls hat der Verfasser sehr recht, wenn er betont, daß dieser Vorgang der Gelbildung, der namentlich beim Verdünnen langsam vonstatten geht, „in höchst auffälliger Weise den allmählichen graduellen Übergang von wahrer Lösung zu getrübten Medien und endlich zur Bildung des Hydrogels zeigt.“ Speziell beim Aluminium liegen die Verhältnisse so, daß es möglich ist, im höchsten Falle durch Mischung einer Lösung von Aluminiumnitrat in wenig Wasser mit Glyzerin und Ammoniak eine Lösung mit einem Gehalt von 0,5 Proz. an Al_2O_3 zu erhalten, welche vollkommen farblos und klar ist, beim Erhitzen sofort das Aluminiumhydroxyd ausfallen läßt und beim Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser allmählich Trübung und Ausfällung des Gels zeigt.

Das Aluminiumhydroxydhydrosol nach Graham dargestellt, trägt eine positive Ladung[27]), da es im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode wandert; demgemäß bildet es mit negativ geladenen Hydrosolen sofort Fällungen eines Gels, welches durch gegenseitige Fällung der beiden zusammentreffenden Hydrosole zustande kommt, falls bestimmte Mengenverhältnisse der Komponenten eingehalten werden. Näheres über diese Adsorptionsverbindungen siehe im allgemeinen Teil.

Bei dieser Gelegenheit muß auf die eingehenden Untersuchungen hingewiesen werden, die van Bemmelen[27a]) an den kolloidalen Hydraten ausgeführt hat. Er hat dabei darauf hingewiesen, daß es durchaus falsch ist,

diesen Kolloiden bestimmte Hydratformeln zuzuweisen, da kein festes Verhältnis zwischen der Anzahl der Oxydmolekeln und der Wassermolekeln besteht, sondern ein Hydrat von bestimmter Zusammensetzung nur durch chemische Veränderung des Kolloids (wahrscheinlich Übergang in ein Kristalloid) entstehen kann. Ein kolloidales Hydroxyd nimmt vielmehr bei konstanter Temperatur so viel Wasser auf, resp. gibt so viel Wasser ab, bis die Dampfspannung des Kolloids der Dampfspannung der Umgebung gleich ist. Daher ändert sich auch bei Temperaturänderung die Dampfspannung eines Kolloids und damit sein Gehalt an Wasser kontinuierlich. Ferner ändert sich auch die Dampfspannung der Kolloide mit Zustandsänderungen derselben, die durch Austrocknen, Erhitzen und andere Mittel eintreten. Die Untersuchungen van Bemmelens speziell am Aluminiumhydroxyd[27b]) haben ergeben, daß dessen Gele je nach der Konzentration der Aluminiumsalzlösungen, aus denen sie entstehen, sich durch ihre verschiedene Absorptionsfähigkeit für Wasser unterscheiden, obgleich sie, an der Luft getrocknet, sämtlich gegen 5,5—6 Molekeln Wasser enthalten. In dem Maße, als sie beim Erhitzen Wasser verlieren oder durch langes Verweilen unter Wasser sich verändern, werden sie weniger löslich in Säuren und Alkalien. Schließlich weist van Bemmelen noch auf die außerordentliche Adsorptionsfähigkeit des Aluminiumhydroxydgels für Salze hin. (Lottermoser.)

Aluminate. Als Salze einer amphoteren, also schwachen Säure werden die Aluminate durch Wasser sehr weitgehend hydrolysiert, soweit sie, wie die Alkalialuminate, merklich wasserlöslich sind. Unlöslich sind eine Reihe von Aluminaten, die sich von dem Tonerdehydrat Diaspor $H_2Al_2O_4$ durch Ersatz seiner beiden H-Atome mittels eines zweiwertigen Metalls ableiten lassen, wie Mg, Fe^{II} etc. Die Natur liefert sie in großen regulären Oktaedern als Spinelle. Das Berylliumaluminat $BeAl_2O_4$ ist das Mineral Chrysoberyll, $ZnAl_2O_4$ Galmit. Sie können auch auf pyrochemischem Wege[31]) durch Zusatz der betreffenden Oxyde beim Goldschmidtschen Prozeß gewonnen werden.

In wässrigen Lösungen entstehen die Alkalialuminate aus frisch gefällter Tonerde in konzentrierten Lösungen der starken Alkalilaugen, die Tonerde vermag aber wegen der Hydrolyse nicht das HO' vollständig zu neutralisieren.

Auch durch Auflösung von feinverteiltem Aluminiummetall (Pulver oder Folie) in Laugen entstehen Aluminate. Das Verhältnis von Alkalimetall zu Aluminium ist im letzteren Falle 1 : 1 Atom, so daß die Zusammensetzung dieser Salze vom Typus $K^{\cdot}AlO_2'$ oder $K^{\cdot}H_2AlO_3'$ ist. Zu gleichen Verhältnissen gelangt man beim Titrieren von Al-Salzlösungen mit überschüssiger Lauge, wobei der anfangs entstandene Niederschlag von $Al(OH)_3$ durch 1 OH' auf je 1 Al wieder in Lösung geht. Löst man dagegen frisch gefällte und vollständig ausgewaschene Tonerde in Lauge, so erfordert sie auf 1 Al fast genau 3 Mol Alkali[28]), also als wenn sich Salze vom Typus $K^{\cdot}_3AlO_3'''$ bildeten. Die Leitfähigkeiten der aus Metall und Lauge hergestellten Lösungen zeigen jedoch durch ihr allmähliches Anwachsen, daß selbst die Salze 1 : 1 nicht stabil sind, sondern einer langsamen Hydrolyse unterliegen, wobei das hydrolysierte $Al(OH)_3$ jedoch längere Zeit in Lösung kolloid verbleibt.[29]) Daß die Di- und Tri-Alkalialuminate in Lösung zu mehr als $^1/_2$ resp. $^2/_3$ hydrolysiert sind, also einen großen Teil der Tonerde frei und in kolloider Lösung enthalten, wird auch anderweitig[30]) bestätigt.

Durch Zusammenschmelzen von Hydroxyden wie KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ mit Tonerde erhält man ebenfalls Aluminate, da man aber die In-

dividuen von etwaigen Überschüssen ihrer Komponenten durch Kristallisation nur selten trennen kann, so besitzen die bisher aufgestellten Formeln noch keine genügend sichere wissenschaftliche Begründung.

Das K-Aluminat $2KAlO_3 \cdot H_2O$ ist in harten, wasserlöslichen Kristallen erhalten worden[68]) und dürfte daher wohl als ein chemisches Individuum anzusehen sein.

Die Ca-Aluminate sind in Wasser jedenfalls wegen der geringen OH'-Konzentration des schwer löslichen $Ca(OH)_2$ hydrolytisch nicht beständig, indem sie in Kalk und Tonerde zerfallen.

Ba-Aluminate sind gegen Wasser beständiger, da das löslichere $Ba(OH)_2$ genügenden Überschuß an OH' aufkommen läßt. Es sind eine Reihe verschiedener Formeln in der Literatur aufgeführt, in denen das Verhältnis von $Ba : Al : H_2O$ mannigfach variiert. Nur wenige unter ihnen, wie $Ba(H_2AlO_3)_2 \cdot 2H_2O$ und $BaHAlO_3 \cdot 2H_2O$ sind in Kristallform bekannt.

Die löslichen Aluminate dienen in der Technik als Beizen, da sie durch Hydrolyse resp. CO_2 ihre schwache Säure Tonerde auf der Faser abscheiden.

Von den Aluminaten sind besonders die Calciumaluminate von technischem Interesse; denn nach der Ansicht der verschiedensten Forscher spielen sie bei den Hydratations- und Erhärtungsvorgängen der hydraulischen Mörtel (Romanzemente, Puzzuolane, Portlandzemente) eine wichtige Rolle; indessen ist es bisher noch unsicher, welche Funktionen ihnen hierbei zugeschrieben werden müssen (s. näheres unter hydraulische Mörtel).

Aluminiumsulfid, Al_2S_3. Die Vereinigung von S und Al erfolgt erst bei hoher Temperatur; man trägt entweder Schwefel in geschmolzenes Aluminium ein oder leitet Schwefeldampf über glühendes Aluminium im Wasserstoffstrom. Auch durch Zusammenschmelzen von Tonerdehydrat mit Alkalisulfiden kann es angeblich hergestellt werden; wie die Zinnschwefelverbindungen soll es in zwei Modifikationen, einer schwarzen amorphen und einer kristallisierten gelben existieren.[30c]) Vermutlich sind beide nicht völlig rein.

Als Salz der sehr schwachen Säure H_2S mit der schwer löslichen Base Tonerde wird Al_2S_3 durch H_2O so weitgehend zersetzt, daß es H_2S entwickelt und $Al(OH)_3$ abscheidet. Eine merkliche Neutralisation beider Komponenten in wässriger Lösung ist nicht nachgewiesen.

An der Luft verbrennt Al_2S_3 zu Al_2O_3 und SO_2. Die Affinität des Al zu S ist jedenfalls viel geringer als die zu O. Dies zeigt auch der Vergleich ihrer Bildungswärmen (s. oben S. 70).

Noch leichter zersetzbar durch Wasser als das Sulfid ist Aluminiumsulfür, das durch Zusammenschmelzen von Al mit S erhalten werden kann[30a]); durch Alkalien wird es in Oxyd, Schwefelwasserstoff und ein Gas, das Wasserstoff sein soll, zersetzt.

Dem gleichen Einfluß des Wassers unterliegt Aluminiumtellurid, Al_2Te_3, das zu Oxyd und Tellurwasserstoff zersetzt wird.[30b])

Aluminiumnitrid, AlN, bildet sich, wenn man Aluminiumpulver im Sauerstoffstrom verbrennen läßt und dann den Sauerstoffstrom durch Stickstoff ersetzt, der sich bei der so erreichten hohen Temperatur mit unverbundenem Al vereinigt[31]) oder beim Verbrennen einer Mischung von Al-Pulver mit Calciumcarbid[31a]); durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumnitrid entsteht Ammoniak, beim Verbrennen Aluminiumoxyd. Auch Moissan[32]) erhielt es im elektrischen Ofen (vgl. auch Nitride, Abt. 5 dieses Handbuchs).

Aluminiumcarbid, Al_4C_3, entsteht bei der Einwirkung von Tonerde auf

Kohle im elektrischen Ofen[19]) oder durch unvollständige Verbrennung von Aluminiumpulver im Sauerstoffstrom bei Zusatz von etwa 15 Proz. Ruß oder Graphitpulver[31]), ferner durch Einwirkung von Calciumcarbid auf Chloraluminiumchlornatrium.[32a]) Al_4C_3 wird durch Wasser ausschließlich zu Methan und Oxyd zersetzt.

Aluminiumsilicide. Verbindungen des Aluminiums mit dem Silicium sind in dem nicht gereinigten, elektrolytisch aus siliciumhaltigen Aluminiumverbindungen dargestellten Metall zu finden. Doppelsilicide[36]) bildet Al mit Chrom von der Zusammensetzung Cr_2AlSi_3 und Cr_2AlSi_4.

Aluminiumboride. Die Borverbindungen des Aluminiums, von denen bisher zwei, B_4Al_2 und $B_{24}Al_2$ beschrieben sind, dürfen kaum als genügend charakterisierte Individuen gelten, sie sind wie der Korund ebenfalls durch große Härte ausgezeichnet; noch näher als jene aber stehen sie dem Härtegrad 10 der Diamanten; sie bleiben auch intakt beim Glühen in Sauerstoff, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Kalilauge, selbst kochender Schwefelsäure; dagegen werden sie vom schmelzenden primären Kaliumsulfat gelöst. Sie wurden pyrochemisch aus Borsäureanhydrid und Aluminium dargestellt.

Aluminiumchlorat und -perchlorat sind nach Berzelius resp. Serullas sehr zerfließliche Salze, deren feste Formen anscheinend kaum studiert sind. Das gleiche gilt vom Bromat.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$. M.-G. = 342,2. Dieses Salz wird sowohl mit 18 Mol H_2O kristallisiert wie wasserfrei vielfach hergestellt und verwendet; doch ist noch eine ganze Reihe von Hydraten mit wechselndem Gehalt an Kristallwasser, darunter auch basische, bekannt.

Bei tiefen Temperaturen tritt ein Hydrat mit $27 H_2O$ auf, aus verdünnten Wasserlösungen fällt mit Alkohol ein Hydrat mit $10 H_2O$, das aus feuchter Luft $8 H_2O$ aufnimmt. Über die Existenzgrenzen und Umwandlungspunkte ist noch nichts bekannt.[42, 43]) Andere Hydrate, die beschrieben wurden, sind weniger sicher. Das Anhydrid hat die Dichte 2,7, das 18-Hydrat etwa 1,7. Das letztere findet sich in der Natur an Vulkanen als Federalaun.

Von den basischen Sulfaten, deren viele mit sehr wechselnden Verhältnissen von $Al_2O_3 : SO_3 : H_2O$ beschrieben sind, steht eine exakte Feststellung der Individualität noch aus. Als wahrscheinliches Individuum anzusehen die Verbindung $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ oder $2Al(OH)SO_4$; sie kommt in der Natur als Alumian vor und kristallisiert aus H_2O mit $6 H_2O$ auf 1 Al auch $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9 H_2O$, in der Natur als Aluminit vorkommend, ist wohl ein Individuum.

Die einfachsten Darstellungsmethoden sind die folgenden: Tonerde wird in der Hitze mit Schwefelsäure von 60° Bé, spez. Gew. = 1,710, neutralisiert und die Lösung eingedampft, oder man verdrängt im Aluminiumsilicat die schwache Kieselsäure durch Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur. Die Umwandlungstemperatur des wasserhaltigen Salzes in wasserfreies liegt voraussichtlich in der Nähe des Umwandlungspunktes des Kalialauns (s. dort).

Die Lösung des Aluminiumsulfats ist hydrolytisch gespalten und reagiert daher sauer; dem daraus entspringenden Gehalt an freier Tonerde verdankt es seine Anwendung als Beizmittel; es ist wasserlöslich (s. Tabelle). Es gehört zu denjenigen Sulfathydraten, die mit ihrem Verwitterungsprodukt einen relativen Dampfdruck weit unter 0,7, dem mittleren Wasserdampfdrucke der Luft, ergeben[37]) und zeigt demnach keine Verwitterungserscheinungen. Das

Wasser ist daher trotz der hohen Hydratationsstufe recht fest gebunden. Dafür spricht auch die hohe Hydratationswärme, die sich aus Messungen von Favre[69]) für 1 Mol von $6H_2O$ zu $18H_2O$ auf 47800 cal berechnet. Die Lösungswärmen sind für das 6-Hydrat + 56000 cal, für das 18-Hydrat + 8200 cal, also auch für letzteres noch exotherm entsprechend einer noch weiteren Bindung von H_2O. Seine Löslichkeit und seine elektrische Leitfähigkeit ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Löslichkeit.

Aluminiumsulfat[38]) $Al(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Temp.	0°	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100 Gew.-Tle. Wasser lösen	86,8	95,8	107,3	127,6	167,6	201,4	262,6	348,2	467,3	678,8	1132,0

100 Teile H_2O lösen bei

	wasserfreies Salz	krist. Salz		wasserfreies Salz	krist. Salz
0°	31,3	86,8	50°	52,1	201,4
10°	33,5	95,8	70°	66,2	248,2
20°	36,1	107,3	100°	89,1	1132,0[38])

Spezifisches Gewicht und Gehalt an wasserfreiem Salz bei 15°[39])

SG.	Proz.	SG.	Proz.
1,0170	1	1,1369	13
1,0370	3	1,1574	15
1,0569	5	1,1770	17
1,0768	7	1,2074	20
1,1071	10	1,2375	23
		1,2572	25

Elektrische Leitfähigkeit, bezogen auf Hg von 0°.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$.[40])

Temp.	Proz.	Leitfähigkeit
18	0,0037	$53 \cdot 10^{-10}$
18	0,012	$139 \cdot 10^{-10}$
25	0,01	$9792 \cdot 10^{-12}$
25	0,087	$5204 \cdot 10^{-11}$
25	0,35	$1494 \cdot 10^{-10}$

Äquivalent-Leitfähigkeit 25°.[41])

$v =$	32	64	128	256	512	1024 Lit./ $^1/_6$ $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$
$\mu =$	51,1	60,6	71,2	83,1	95,2	107,2 Ohm^{-1}.

Der Wert $\Delta_{1024-32} = 56$ ist annähernd der für ein 3×2-wertiges Salz zu erwartende. Die Hydrolyse ist also bei 25° nicht sehr groß. Nach Messungen von Ley[11]) bei 100° über die invertierende Wirkung der Lösungen in

$^1/_{128}$ Mol $Al_2(SO_4)_3$ ist die Konzentration $H^{\cdot} = 0{,}85 \cdot 10^{-3}$

$^1/_{256}$ „ „ „ „ „ $H^{\cdot} = 0{,}69 \cdot 10^{-3}$

d. h. ca. 11 resp. 17 Proz.

Ein Austausch von $^1/_3$ des Sulfats wird im Aluminiumsulfat durch Kristallisation aus rauchender Salzsäure erhalten. Die Verbindung $AlSO_4Cl \cdot 6H_2O$

ist jedoch ohne großen HCl-Überschuß unbeständig in Berührung mit der Lösung.[44] Ferner bildet Aluminiumsulfat mit Schwefelsäure ein saures Salz $Al_2(SO_4)_3 H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ beim Erhitzen einer Lösung von wasserhaltigem Aluminiumsulfat in 75 Proz. H_2SO_4.[45]

Alaune. Unter dem Namen der Alaune faßt man eine Reihe isomorpher, in regulären Oktaedern kristallisierender Doppelsulfate mit gleichem Kristallwassergehalt zusammen, deren Prototyp der Kalialaun

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$$

darstellt. Alle Alkalimetalle außer Li, auch NH_4 und ferner Ag und Tl^{I} können das K isomorph vertreten, außerdem noch (für 2K) einige zweiwertige, nämlich Mg, Zn, Cu^{II}. Auch die isomorphen Substitutionen von Al durch Cr^{III}, Fe^{III}, Mn^{III}, Ga^{III} etc. und von SO_4 durch SeO_4 rechnet man zu den Alaunen. In all diesen Doppelsalzen hat man wahrscheinlich ein schwach komplexes Anion vom Typus

$$Al_2(SO_4)_4'' \text{ resp. } Al(SO_4)_2'$$

anzunehmen, das aber so weit in seine Komponenten ($Al^{\cdots}$ und SO_4'') zerfallen ist, daß deren Ionenreaktionen stets vorhanden sind.

Die Alkalialaune bilden ähnlich wie die Chloroplatinate eine interessante „inverse" Löslichkeitsreihe, indem die des stärksten Alkalimetalls Cs die geringste ist und über Rb, K nach dem Na zunimmt.

Bei ca. 17° werden von 100 g H_2O gelöst

	Na	NH_4	K	Rb	Cs	-Alaun
ca.	50	17	13	2,27	0,619 g	hydratisch
	0,11	0,038	0,047	0,00425	0,00109	Mol $HAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Kaliumaluminiumsulfat, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Dieser eigentliche Alaun gehört zu den schon in der ältesten Zeit bekannten und künstlich hergestellten chemischen Verbindungen; den Römern war er bereits bekannt. Er ist durch seine relativ geringe Löslichkeit und durch große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Zu seiner Gewinnung eignen sich die in der Natur vorkommenden Mineralien, der Alunit, ein dem künstlichen Alaun ähnlich zusammengesetztes basisches Doppelsalz:

$$K_2SO_4 \cdot 3(AlO)_2SO_4 \cdot 6H_2O,$$

ferner Alaunschiefer und Alaunerde, Gemenge von Aluminiumsilicaten, Schwefeleisen und organischen Substanzen.

Der Alaunschiefer findet sich in Skandinavien, in Deutschland, im Harz, Thüringen, Schlesien usw.; er ist ärmer an Kohlensubstanz, und sein Ton reicher an Kieselerde als die Alaunerde; diese letztere findet sich im Tertiärgebirge, gewöhnlich zusammen mit Braunkohle.

Die Darstellung des Alauns ist eine verhältnismäßig einfache: der Alunit wird geröstet, das Röstprodukt mit Wasser ausgelaugt, wodurch die Bestandteile des Alauns in Lösung gehen, während Tonerde als unlöslicher Rückstand bleibt. Geht man vom Alaunschiefer aus, so benutzt man seinen Gehalt an Schwefelkies FeS_2 und den Sauerstoff der Luft, um ihn einem sogenannten „Verwitterungsprozeß" zu unterwerfen, der in einer Oxydation des Schwefeleisens zu Ferrosulfat besteht. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Reaktion vollzieht, ist gering; der Oxydationsvorgang kann ein Jahr und darüber in Anspruch nehmen. Das Ferrosulfat und die außerdem gebildete Schwefelsäure verdrängen die schwache Kieselsäure aus dem Schiefer, das dadurch entstandene Aluminium-Sulfat wird mit Wasser herausgezogen und durch Zusatz von Chlorkalium oder Kalium-

sulfat zur Kristallisation gebracht. Bei dieser Darstellungsart kann Eisenvitriol als Nebenprodukt gewonnen werden.

Ferner kann Aluminiumsulfat aus tonhaltigem Material und Schwefelsäure hergestellt werden; als ersteres kommen Bauxit, Feldspat, Porzellanerde in Betracht, die vorher auch gebrannt (s. bei den Tonen) werden können.

Die Grundkristallform des Alauns ist das reguläre Oktaeder; doch erscheint er unter bestimmten Kristallisationsbedingungen auch als Würfel.

Setzt man einer Alaunlösung in der Kälte Aluminiumhydrat, Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd zu, so scheidet sich ein basisches Salz, der sog. „neutrale" Alaun ab, der sich bald wieder auflöst und von der Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al(OH)_3$ ist. Die Lösung dieses Alauns reagiert neutral. Sie findet in der Färberei vielfach Verwendung, da sie leicht Aluminiumhydrat abscheidet. Aus einer Alaunlösung, die wenig von diesem neutralen Alaun enthält, kristallisiert der Alaun unter 40^0 in Würfeln als „kubischer" Alaun aus, der ebenso wie der gewöhnliche zusammengesetzt ist, während sich bei höherer Temperatur oktaedrischer abscheidet. Der „unlösliche" Alaun ist ebenfalls ein basisches Salz.

Die Löslichkeit des Alauns (s. Tabelle) ist geringer als die seiner Komponenten; eine charakteristische Eigenschaft von medizinischer Bedeutung ist seine adstringente Wirkung; sie ist vermutlich auf seine hydrolytische Spaltung zurückzuführen, indem das dadurch gebildete Aluminiumhydroxyd eine Verbindung mit den Zellgeweben eingeht. In Alkohol ist er unlöslich.

Sein Umwandlungspunkt in den wasserfreien Alaun liegt etwas oberhalb seines Schmelzpunktes $92{,}5^0$[47]; nach K. Kraut[48]) gibt Kalialaun bei 100^0 im Luftstrom sämtliches Wasser ab. Wie Aluminiumsulfat ist auch der Alaun unterhalb dieser Temperatur einem Hydratations- und Erhärtungsvorgange zugänglich. Der völlig wasserfreie Alaun führt den Namen „gebrannter" Alaun (Alumen ustum). Bei der Entwässerung bildet K- und NH_4-Alaun nach Lescoeur[48a]) zunächst ein Trihydrat aus dem Dodekahydrat.

Seine Lösungswärme ist[69]) $KAl(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, aq $= + 12400$ cal, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, aq $= - 10120$ cal.

In seinen wässrigen Lösungen gibt der Alaun die Reaktionen seiner einzelnen Ionenbestandteile, und ist in verdünnten Lösungen, die demgemäß ohne Wärmetönung aus der Vermischung von K- und Al-Sulfatlösung entstehen, weitgehend in die Ionenkomponenten gespalten, während in konzentrierten die Leitfähigkeit, sowie der Gefrierpunkt hinter der Berechnung, bis zu 10 Proz., zurückbleiben. Es geht daraus hervor, daß in konzentrierter Lösung auch komplexe Alaunanionen vorhanden sind.[51]) Auch die Stabilität des Doppelsalzes mit Wasser ohne Überschuß seiner Komponenten zeugt für erhebliche Komplexbildung in konzentrierter Lösung. Das gilt natürlich auch für alle übrigen Alaune.

Löslichkeit von Kalium-Aluminium-Sulfat.[49])

Temp.	100 Gew.-Teile Wasser lösen:	
	Hydrat	Anhydrid
0^0	3,9	2,1
10^0	9,5	5,0
20^0	15,1	7,7
30^0	22,0	11,0
40^0	30,0	14,9

Temp.	100 Gew.-Teile Wasser lösen: Hydrat	Anhydrid
50°	44,1	20,1
60°	66,6	26,7
70°	90,7	35,1
80°	134,5	45,7
90°	209,3	58,6
100°	357,5	74,5

Elektrische Leitfähigkeit, bezogen auf Hg von 0°.

Kalium-Aluminium-Sulfat.[50])

Temp.	Proz.	Leitfähigkeit
15°	1,25	$60 \cdot 10^{-8}$
17°	4,95	$224 \cdot 10^{-8}$
15°	5	$236 \cdot 10^{-8}$
17°	6,06	$267 \cdot 10^{-8}$

Natrium-Aluminium-Sulfat.[50])

Temp.	Proz.	Leitfähigkeit
15°	1,76	$83 \cdot 10^{-8}$
16,2°	5,29	$201 \cdot 10^{-8}$
15°	9,90	$300 \cdot 10^{-8}$
15°	15,50	$355 \cdot 10^{-8}$

Die mit der Zeit größer werdende Leitfähigkeit verdünnter Alaunlösungen erklärt sich durch eine langsam fortschreitende Hydrolyse.

Sein Brechungsexponent für die D-Linie ist 1,4564, die nach der Formel $A \frac{n-1}{d}$ berechnete Äquivalentrefraktion = 30,80, die seiner wässrigen Lösung, bezogen auf das wasserhaltige Salz = 30,77, so daß also bei dem Übergange aus der festen Form in den gelösten, elektrolytisch dissoziierten Zustand durch ein ionisierendes Lösungsmittel hier keine Änderung dieses Betrags stattfindet.[53]) Vermutlich muß man auch in den festen Hydraten Ionisation annehmen.

Die Verwendung des Alauns in der Färberei und ihre Ursachen sind schon bei dem Aluminiumhydroxyd erwähnt worden.

Im Gegensatz zu dem Aluminiumsulfat zeigt der Alaun Tendenz zur Verwitterung, ihr liegt aber zum Teile eine andere Ursache als bei analogen, hydratischen Stoffen zugrunde; sie ist zu finden in dem Übergang des gewöhnlichen in den basischen Alaun durch sehr langsam sich vollziehende Entziehung von Schwefelsäure durch Ammoniak: K_2SO_4, $Al_2O(SO_4)_2$. Aus diesem Grunde finden sich auch nur Mineralien in der Natur, die basische Alaune enthalten.

Von den übrigen, eigentlichen Alaunen sind noch zu erwähnen: Rubidiumalaun, $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Cäsiumalaun, $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,

Die Löslichkeit der Alkalialaune nimmt in der Reihenfolge Na, K, NH_4, Rb, Cs ab:

$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	100 g	Wasser	lösen	46,7 g	Hydrat	bei	13°,
$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	100 g	„	„	15,1 g	„	bei	20°,
$(NH_4)SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	100 g	„	„	13,6 g	„	bei	20°,
$Rb_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	100 g	„	„	2,27 g	„	bei	17°,
$Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	100 g	„	„	0,619 g	„	bei	17°.

auf deren verschieden großer Löslichkeit eine Trennung der letzteren Metalle, sowie vom Kalium, beruht.

Ammoniumalaun, $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, der ebenso wie Kalialaun aus dem Alaunschiefer und weiterhin durch Fällung mit Ammoniumsulfat hergestellt wird, ist ebenfalls hydrolytisch gespalten; bei Gegenwart von Hydroxylionen in stärkerer Konzentration geht er in basischen Alaun über: $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3(AlO_2)SO_4 \cdot 9H_2O$. Seine Lösungswärme ist für das Mol (mit 1 Al und $12H_2O$) — 9600 cal.

Die Kristallwassertensionen der verschiedenen Alaune müssen, da sie mit den ihrer gesättigten Lösungen gleich sind, bei den schwer löslichsten am größten sein, da ihre molare Sättigungskonzentration am geringsten, also auch die Dampfdruckerniedrigung des Wassers hier am kleinsten ist. Falls also, wie angegeben wird, die Verwitterung des Natronalauns schneller als die des Kalialauns erfolgt, so kann dies nicht von der Größe der Tension herrühren, sondern nur an verschiedener Dissoziationsgeschwindigkeit liegen.

Die nach der Formel $A\frac{n-1}{d}$ berechnete Äquivalentrefraktion[53]) des Ammoniumalauns, bezogen auf das wasserhaltige Salz im festen Agregatzustand, ist nahezu die gleiche, wie die in Wasserlösung; die Schlußfolgerung daher dieselbe, wie bei dem Kalialaun.

Löslichkeit von Ammonium-Aluminium-Sulfat.[54])

Temp.	100 Gew.-Teile lösen	
	Hydrat	Anhydrid
0	5,2	2,6
10	9,1	4,5
20	13,6	6,5
30	19,3	9,0
40	27,3	12,3
50	36,5	15,9
60	51,3	21,1
70	72,0	26,9
80	103,0	35,2
90	187,8	50,3
100	422,0	70,8

Der Silberalaun ist ein Doppelsalz, das sich unter gewöhnlichen Bedingungen in seinem Umwandlungsintervall befindet; es scheidet mit Wasser das schwer lösliche Ag_2SO_4 ab. Es bildet sich beim Erhitzen der Komponenten mit wenig Wasser im geschlossenen Rohr.[62])

Die Brechungsexponenten und Dichten zahlreicher Alaune sind von Soret u. a. bestimmt worden.[52]) Die folgende Tabelle gibt einen Auszug aus diesen Beobachtungen:

Brechungsexponenten und Dichten fester Alaune.

Alaun:	K	Na	NH_4	Rb	Cs	Tl
n_D =	1,45645	1,43884	1,45939	1,45660	1,45856	1,49748
n_G =	1,46609	1,44804	1,46923	1,46618	1,46821	1,51076
Temp.	6—20°	17—28°	15—21°	7—21°	15—25°	10—23°
spez. Gew.	1,735	1,667	1,631	1,852	1,961	2,257

Aluminiumnitrat, $Al(NO_3)_3 \cdot 18H_2O$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure ($D = 1,35$) bei 100° auf Al oder Tonerdehydrat dargestellt.[45a])

Das neutrale Salz kristallisiert in farblosen, rhombischen Oktaedern. Es schmilzt bei ca. 70°. Seine wässrige Lösung löst Aluminiumhydroxyd auf, indem lösliche basische Salze oder Kolloide entstehen. Aluminiumnitrat ist hygroskopisch, es spaltet beim Erhitzen bei ca. 100° basisches Salz, bei 140° Aluminiumhydroxyd ab. Infolge der geringeren Selbstkomplexität, die allen Nitraten eigen ist, tritt wegen der größeren $Al^{\cdots}$-Konzentration die Hydrolyse besonders stark hervor.

Eine aus Alaun und Bleinitrat hergestellte Lösung dient daher als wirksame Beize beim Alizarinrotdruck.

Aluminiumphosphate. Es existiert eine ganze Reihe dieser Salze, von denen auch einige, wie der Wavellit, $3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 12H_2O$, und der Türkis, $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ mit wenig Kupfer- und Eisenoxyd, in der Natur vorkommen. Man kann sie einmal auf nassem Wege, durch Fällung einer neutralen Aluminiumlösung mit einem löslichen Phosphat, oder auf pyrochemischem Wege durch Erhitzen von Natriumaluminat oder Aluminiumhydroxyd mit Phosphorsäure auf 100° bezw. 250° darstellen. Das Orthophosphat hat die Zusammensetzung: $AlPO_4$, die basischen Phosphate haben im ersten Zustande nach der Fällung ein gallertartiges Aussehen.

Die Zusammensetzung der Phosphate scheint wie die der Carbonate eine verschiedene zu sein und von der Temperatur, Konzentration und Basizität der Lösung abzuhängen. Ihr chemisches Verhalten ist dem des Tonerdehydrats ähnlich; sie werden von Mineralsäuren und Basen gelöst, im Gegensatze zu Aluminiumhydrat jedoch nicht durch Essigsäure.

Außerdem existiert ein pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Salz; auch ein kolloidales Phosphat ist dargestellt worden. Mit Alkaliphosphaten und Silberphosphat bildet Aluminiumphosphat Doppelsalze, deren Zusammensetzung noch nicht genauer untersucht worden ist.

Organische Stoffe mit Hydroxylgruppen verhindern, wie die Fällung des Hydroxyds, so auch die der Phosphate durch Ammoniak, die Ursache ist jedenfalls dieselbe.

In einer Beziehung verhalten sich die Aluminiumphosphate ähnlich wie die Aluminiumsilicate; erhitzt („gebrannt") erhalten sie ein porzellanartiges Aussehen, indem sie zugleich ihr Kristall- oder Konstitutionswasser abgeben (s. auch unter Tone).

Aluminiumarsenat, $Al_2(SO_4)_3$ wurde wie **Aluminiumantimonat** als Niederschlag erhalten.

Aluminiumcarbonat. Die Fällungen, die beim Zusammenbringen von Alaun- und Sodalösungen entstehen, sind je nach Konzentration, Stärke der Basizität und der Temperatur der Lösungen verschiedener Zusammensetzung.[53a, 53b] Die vorliegenden Angaben weichen voneinander ab.

Vermutlich handelt es sich im wesentlichen um Hydroxyd, das mehr oder wenig Carbonat oder basische Salze mitreißt. Jedenfalls ist normales Aluminiumcarbonat, wenn es überhaupt besteht, sehr unbeständig. Nur basische Carbonate sind bei niederer Temperatur existenzfähig. C. Fay[54a] erhielt solche durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumaluminat.

Mit den Alkalicarbonaten bildet Aluminiumcarbonat, dem Sulfat analog, wenig stabile Doppelsalze.

Aluminiumsilicate kommen in Doppelverbindungen, namentlich als Feldspate, in der Natur sehr häufig vor. Auf nassem Wege ist angeblich ein normales Silicat $Al_2(SiO_3)_3$ darstellbar, das aus Wasserglas- und Aluminium-

salzlösung in wasserhaltiger Form gefällt wird. Unter wenig veränderten Bedingnngen sollen jedoch Na-haltige Doppelverbindungen gefällt werden. Die Hydrolyse spielt bei diesen Salzen aus sehr schwacher Base und Säure eine starke Rolle, und die Niederschläge, deren Individualität kaum untersucht ist, enthalten jedenfalls wechselnde Mengen von Hydroxyd oder freier Säure, resp. basische oder saure Salze in gegenseitiger Mischung. Auch die Adsorption der kolloid auftretenden Komponenten verwickelt die Erscheinungen. Nur die kristallisiert in der Natur vorkommenden Verbindungen dürfen sicher als Individuen gelten. Die hier auftretenden Verbindungstypen haben u. a. folgende Formeln:

$M^{I}_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Orthoklas, Albit),
$M^{I}_2O \cdot Al_3O_3 \cdot 2SiO_2$ (Anorthit),
$2M^{I}_2O \cdot 2Al_2O_3\ 9SiO_2$ (Oligoklas),
$M^{I}_2O . Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (Labradorit),
$M^{I}_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Glimmer),
$M^{I}_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (Leucit).

Wie ersichtlich, sind die Typen sehr variabel, scheinen keinen systematischen Regeln zu folgen.

Aluminiumborate. Die Komponenten treten, wie bei schwachen meistens der Fall, in wechselnden stöchiometrischen Verhältnissen zusammen und bilden schwer lösliche, z. T. hydratische Niederschläge. Beschrieben finden sich $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$, ferner $3Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 . 8H_2O$ und $3Al_2O_3 \cdot B_2O_3$.[54b])

Aluminiumformiat wird als sehr zerfließlich von Liebig beschrieben und scheint nicht näher untersucht zu sein.

Aluminiumacetat, $Al(C_2H_3O_2)_3$. M.-G. = 204,19. Seine Lösung wird dargestellt durch Umsetzung des Aluminiumsulfats mit Barium- oder Bleiacetat, wobei sich das unlösliche Sulfat im festen Zustande abscheidet oder durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure. Das neutrale Aluminiumacetat ist nur in Wasserlösung existenzfähig.[46]) Eine von Alkaliacetat freie Lösung trübt sich selbst bei längerem Kochen nicht, erst beim Abdampfen fällt basisches Salz nieder; beim Verdampfen einer Lösung des neutralen Acetats unter 38° hinterbleibt ein in Wasser lösliches Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O, 4H_2O$. Bei längerem Stehen in der Kälte fällt ein unlösliches Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O, 2H_2O$ nieder. Von allen technisch gebrauchten Aluminiumsalzen ist es als Salz einer schwachen Säure am stärksten dem hydrolytischen Einfluß des Wassers unterworfen (siehe unter Analytisches); eine neutrale Lösung ist kaum beständig, besonders nicht bei erhöhter Temperatur, so daß sich basisches Acetat abscheidet. In bezug auf seine Beizwirkung ist Aluminiumacetat dadurch ausgezeichnet, daß es im Gegensatz zu den anderen Beizen eine schwach dissoziierte und flüchtige Säure enthält, die leicht von der Faser entfernt werden kann.

Nach Ley[11]) ist seine Molar-Leitfähigkeit (25°)

$v =$	32	64	128	512
$\mu =$	21,3	25,6	30,3	41,6.

Für ein Salz sind diese Leitfähigkeiten auffallend klein und besonders in den verdünntesten Lösungen erheblich kleiner als die der äquivalenten freien Essigsäure; vielleicht liegt hier eine erhebliche Selbstkomplexbildung oder kolloide Lösung vor.

Aluminiumoxalat scheint für sich nicht zu existieren. Beim Verdampfen einer Lösung von $Al(OH)_3$ in Oxalsäure hinterbleibt eine amorphe saure Substanz, die vielleicht eine komplexe Aluminiumoxalsäure darstellt. Aus Oxalsäure und Al-Metall entsteht[66]) jedoch eine basische Verbindung der Formel $Al_2O_2(C_2O_4) \cdot 2H_2O$. Die Kombinationen von Al mit Oxalat kommen jedoch vielfach als Neutralteile von Doppelsalzen vor, die alle Grade der Basizität aufweisen, d. h. $Al_2O_2(C_2O_4)$, $Al_2O(C_2O_4)_2$ und $Al_2(C_2O_4)_3$ in Kombination mit normalen Alkali- und Erdalkalioxalaten enthalten.[67]) Als Beispiele der Typen seien angeführt:

$3Am_2C_2O_4 \cdot Al_2O_2(C_2O_4) \cdot 5H_2O$; $2 Na_2C_2O_4 \cdot Al_2O(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$
$Am_2C_2O_4 \cdot Al_2O(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$; $MgC_2O_4 \cdot Al_2O(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$
$3Na_2C_2O_4 \cdot Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$; $SrC_2O_4 \cdot Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 18H_2O$
$3BaC_2O_4 \cdot Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Die Komplexität dieser Salze wird schon dadurch erwiesen, daß sie die sonst schwer löslichen Erdalkalioxalate als Bestandteile enthalten.

Aluminiumacetylacetonat, $Al[CH(CO \cdot CH_3)_2]_3$, ist eine bei 193^0—194^0 schmelzende, bei 314^0—315^0 unzersetzt siedende Verbindung.[64]) Sie hat im Dampf bei 360^0[69]), wie in Benzollösung[65]) die einfache Formel, zeigt also keine Association. Aus Chloroformlösung scheidet sich eine Verbindung mit $2CHCl_3$ ab.[65]) Ihre Löslichkeit in organischen Medien (Alkohol, Äther) und Unlöslichkeit in Wasser charakterisiert die mangelnde Ionisierungstendenz ihrer beiden Komponenten.

Die Verbindung wird nicht nur durch doppelten Umsatz von Al-Salz und Acetylacetonat und aus $Al(OH)_3$ und Acetylaceton erhalten, sondern auch aus wasserfreiem $AlCl_3$ und Acetylaceton unter Verdrängung von HCl.[65]) Diese letztere Bildungsweise und das Fehlen von Hydrolyse beweist, wie äußerst schwach ionisationsfähig die Verbindung ist. Auch die **Aluminiumalkoholate** sind wohldefinierte destillierbare Verbindungen, die mit AlJ_3 Doppelxerbindungen liefern. Sie werden aber durch H_2O hydrolysiert.[70])

Literatur für Aluminiummetall.

1) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen. Verlag von G. Fischer. Jena 1905. II. 855 u. 909.
2) H. Smith, Chem. News **88**, 135, 1903.
3) Marggraf, Berliner Akademie 1754.
4) Davy, Phil. Transact. London 1808, und 1810.
5) Berzelius, Lehrbuch I, 824, 1825.
6) Oerstedt, Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von Berzelius, **8**, 108, 1829.
7) Wöhler, Poggendorfs Annalen **11**, 155, 1828; Liebigs Ann. **17**, 43, 1836.
8) Wöhler, Liebigs Ann. **53**, 422, 1845.
9) Bunsen, Poggendorfs Ann. **92**, 648, 1854.
10) St. Claire Deville, Ann. chim. phys. **43**, 27, 1854.
11) Wurtz, Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873, III, 657.
12) F. Haber, Z. f. Elektrochemie **9**, 402, 1903.
13) Hall, Am. Patent 400766 u. 400664 vom 9. Juli 1886.
14) Héroult, D. R.-P. 47165, 1887.
15) F. Haber und R. Geipert, Z. f. Elektroch. **8**, 1, 26, 607, 1902.
16) Borchers, Elektro-Metallurgie, 2. Aufl.
17) F. Haber, Z. f. Elektroch. **9**, 360, 1903.
18) Minet, Die Gewinnung des Aluminiums. Monographien über angewandte Elektrochemie II. 1902; Borchers, Elektro-Metallurgie, 3. Aufl. 1905, S. 108, u. d. f.

19) Bucherer, Z. f. Elektroch. **2**, 667, 1896.
20) M. Jaennigen, D. R.-P. 80944, 1894.
21) Blackmore, Am. Pat. 605812, 1893.
22) Gooch, Engl. Pat. 16555, 1899.
23) Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft Neuhausen, D.R.-P. 138219, 1900.
24) Gin, D. R.-P. 148627, 1902.
25) Mallet, Chem. News **46**, 178, 1882.
26) Toepler, A. Ph. (3) **53**, 343, 1894.
27) Richards, Z. anorg. Ch. **7**, 280, 1894, Aluminium. 3. Aufl. 1896. Philadelphia und London.
28) Holborn und Day, A. Ph. (4) **2**, 1900.
29) Déville und Day, A. Ph. J. B. 1854.
30) Lorenz, Wied. Ann. **13**, 422, 582, 1881.
31) Jaeger und Disselhorst, Wissensch Abh. der phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 269, 1900.
32) Sturm, Dissertation Rostock 1904.
33) Tilden, Proc. Royal. Soc. London **71**, 220, 1903.
34) Bonscheff, Dissertation Zürich 1899.
35) Pionchon, C. r. **115**, 165, 1892.
36) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen 56, 1905.
37) Fizeau, C. r. **68**, 1125, 1869.
38) Le Chatelier, C. r. **128**, 1444, 1899.
39) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer Tabellen 43.
40) Granger, Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 789, 1902.
41) Wilsmore, Z. phys. Ch. **35**, 318, 1900.
41a) B. Neumann, Z. phys. Chem. **14**, 217, 1894.
42) Burgeß u. Hambuechen, Elektr. Ind. **1**, 165, 1903; Jahrb. f. Ech. **1903**, 332.
43) W. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 475, 1904.
44) W. Ohlmüller u. R. Heise, Arbeiten a. d. Kaiserlichen Gesundheitsamt **8**, 377, 1892.
45) R. Kobert, Ztschr. f. Nahrungsmitteluntersuchungen 293, **1902**.
46) P. Degener, Hygienische Rundschau **9**, 116, 1899.
47) C. Zenghelis, Ztschr. phys. Chem. **46**, 290, 1903.
48) Taylor u. Inglis, Phil. Mag. (6) **5**, 301.
49) W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 2. Aufl. 134, 1897.
49a) Beobachtung des Herausgebers.
50) Goppelsröder, Kapillaranalyse 106.
51) Bayer, Z. analyt. Ch. **24**, 542, 1885; R. W. Atkinson, Chem. News **52**, 311 1885; Gross u. Bevan, J. Soc. Chem. Ind. **8**, 253, 1889; Lunge, Z. angew. Ch. 227 u. 293, 1890.
52) G. Klemp, Z. analyt. Ch. **29**, 388, 1890.
53) M. Feigensohn, Chem. Ztg. I, 784, 1905.
54) Le Chatelier, F. P. vom Jahre 1859.
55) J. K. Bayer, D. R.-P. 43977 und 65604, 1887.
56) Hall, D. R.-P. 138219, 1900.
57) Hall, D. R.-P. 135553, 1900.
58) Hollard u. Bertlaux, Compt. rend. **137**, 853, 1903.
59) Duboin, ibid. **134**, 840, 1901.
60) H. Weber, Z. analyt. Ch. **44**, 710, 769. 1905.
61) Ber. **35**, 1933, 1902.
62) Anzeiger d. Wien. Akad. d. Wissensch. **39**, 241, 1902.
63) Ber. **38**, 3618, 1905.

Literatur für Aluminiumverbindungen.

1) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bd. II.
2) E. Baud, Compt. rend. **135**, 1103, 1902.
3) W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.

4) Nilson u. Pettersson, Ztschr. phys. Chem. **1**, 456, 1887.
5) Deville u. Troost, Ann. chim. (3) **58**, 257, 1860.
5a) Weber, Pogg. Ann. (4. Folge) **22**, 621.
6) E. Beckmann, Ztschr. phys. Chem. **46**, 860, 1903.
7) E. Band, Compt. rend. **134**, 1429, 1903; Ann. chim. phys. (8) **1**, 8, 1904.
8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1139, 1895.
9) L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers.
10) O. Ruß, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, II, 1749, 1901.
10a) E. Band, Compt. rend. **133**, 869, 1901.
11) Ley, Ztschr. phys. Chem. **30**, 245, 1901.
12) Gerlach, Ztschr. Fres. **8**, 250, 1869.
12a) Weber, Pogg. Ann. (4. Folge) **13**, 265.
13) E. Beckmann, Ztschr. phys. Chem. **46**, 860, 1903.
14) G. Gustavson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1705, 1881.
15) F. Zirkel, Mineralogie 1898.
15a) H. Gintl, Ztschr. angew. Chem. **14**, 1173, 1901.
16) Ann. Pharm. **23**, 234, 1866.
16a) Compt. rend. **135**, 791, 1902.
16b) Compt. rend. **134**, 840, 1902.
17) Lieb. Ann. **30**, 19–28; C. R.; Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 821—27; Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 434, 1898; **6**, 53, 1899; Chem. Centralbl. **1**, 1183; **2**, 84, 1898; H. Goldschmidt u. C. Vautier, Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 543, 1898.
18) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **3**, 618, 1904.
19) Moissan, Compt. rend. **119**, 9.
20) A. Tucker u. R. Moody, Journ. Soc. chem. Ind. **20**, 970, 1901.
20a) J. Soc. Chem. Ind. **16**, 219, 1897.
21) Ann. Chem. Pharm. **89**, 168, 1861.
22) Ann. Chem. Pharm. **121**, 41, 1861.
23) A. Ditte, Ann. chim. phys. (6) **30**, 265, 1893.
24) W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.
25) Lieb. Ann. **89**, 168, 1854.
25a) Lieb. Ann. **121**, 41—45, 1862.
25b) Lieb. Ann. **257**, 359—380, 1890.
26) Lieb. Ann. **323**, 30—31, 1902. [Seite 14 u. 15.
26a) Ber. **35**, 4434, 1902 und J. Aldous Clinch, Dissertation Göttingen 1904,
26b) Zeitschr. anorg. Chem. **43**, 320—325, 1905.
27) Linder u. Picton, Journ. chem. soc. **71**, 572, 1897; A. Lottermoser, Anorg. Kolloide, Ahrenssche Sammlung 1901, S. 76; W. Biltz, Ber. **37**, 1100 u. 1101.
27a) Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 37—68.
27b) Ebenda **7**, 75—87.
28) Herz, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 155, 1900; Noyes u. Whitney, Ztschr. phys. Chem. **15**, 694, 1894.
29) Hantzsch, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 296, 1902.
30) Carrara u. Vespignani, Centralbl. **2**, 660, 1900; Gazz. chim. ital. **30**, II, 35.
30a) Ztschr. Elektrochem. **4**, 547, 1897/98.
30b) Compt. rend. **134**, 1209, 1902.
30c) Stein, J. pr. Chem. (2) **3**, 43.
31) C. Zenghelis, Ztschr. phys. Chem. **46**, 287, 1903.
31a) Franck, Chem. Ztg. **21**, 263, 1897.
32) Moissan, Compt. rend. **119**, 12, 1894.
32a) R.-P. Kl. 40a 118177, 1901.
36) W. Manchot u. A. Kiesel, Ann. d. Chem. **337**, 353; **342**, 356, 1904.
37) W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.
38) Poggiale, Ann. chim. phys. (3) **8**, 467, 1843.
39) Reuß, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2888, 1884.
40) G. Vicentini, Atti di Torino **20**, 869, 1884/85; P. Walden, Ztschr. phys. Chem. **1**, 529, 1887; Tabellen: Landolt-Börnstein 1894.
41) P. Walden, Ztschr. phys. Chem. **1**, 529, 1887.
42) P. Rohland, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 202, 1903.
43) van't Hoff, Ber. d. chem. Ges. **35**, 4255, 1902.

44) A. Recoura, Compt. rend. **135**, 163, 736, 1903.
45) E. Baud, Compt. rend. **137**, 492, 1903.
45a) Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 711, 1901.
46) Beilstein, Organische Chemie, Bd. I.
47) O. Graham, Handb. d. anorg. Chem. **4**, 1.
48) Ann. chem. Pharm. Suppl. **4**, 126, 1865.
48a) Lescoeur, Z. physik. Ch. **2**, 762, 1888.
49) Ann. chim. phys. **8**, 467, 1843.
50) Tabellen Landolt-Börnstein.
51) C. Jones u. E. Mac May, Amer. Chem. Journ. **19**, 83, 1898.
52) Soret, Arch. d. sc. phys. nat. Genève **10**, 300, 1883; **12**, 553, 1884.
53) M. Le Blanc u. P. Rohland, Ztschr. phys. Chem. **19**, 261, 1896.
53a) Parkmann, Jahresber. 1862, 50.
53b) Langlois, Lieb. Ann. **100**, 374.
54) O. Dammer, Anorg. Chemie, Bd. III.
54a) Chem. Centralbl. 1898, I.
55) Cahours, Ann. chim. phys. (3) **58**, 5, 1860; Ann. Chem. Pharm. **114**, 227, 1860; Ber. **22**, 551; Quinke, Z. physik. Ch. **3**, 164, 1889; Louise u. Roux, Compt. rend. **107**, 600, 1888; Buckton u. Odling, Proc. Roy. Soc. **14**, 19; Ann. Chem. Suppl. **4**, 109, 1865.
56) Walker u. Spencer, Proc. Chem. Soc. **20**, 135; J. Chem. Soc. **85**, 1106, 1904.
57) Gulewitsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1560, 1904.
58) Perrier, Ber. Ch. Ges. **33**, 815, 1900; Compt. rend. **116**, 1300, 1893. Thèse Paris 1896.
59) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. 2. Bd., 2. Teil, 769.
60) J. A. Fürstenhoff, Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**, 414, 1903; Chem. Centralbl. **1**, 785, 1904.
61) Bruner, Ostw. Ztschr. **41**, 531, 1902.
62) Church u. Northcote, Chem. News. **9**, 155.
63) Z. physik. Chem. **40**, 201 (1902).
64) Combes, Compt. rend. **105**, 870, 1887; Bull. soc. chim. (3) **1**, 345; Compt. rend. **108**, 405, 1889.
65) Urbain u. Debierne, Compt. rend. **129**, 302, 1899.
66) Matthieu Plessy, Compt. rend. **97**, 1033, 1887.
67) Lenssen u. Löwenthal, J. pr. Ch. (1) **86**, 314, 1862 u. Collin, Ber. (1870), 315; Bussy, J. pr. Ch. (1) **16**, 395; Reece, Compt. rend. **21**, 1116.
68) Frémy, Ann. chim. (3) **12**, 362 und Unverdorben, Pogg. Ann. **7**, 323.
69) Berthelot, Thermochimie II (1897).
70) Gladstone & Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 4, 1881.

Tone.

Allgemeiner Teil.

Geschichte. Die erste Eigenschaft der erdigen, tonhaltigen Massen oder des von den Flüssen angespülten Schlammes, die dem Menschen im frühesten Stadium seines Kulturlebens auffiel, war ihre Bildsamkeit oder Plastizität. Es lag der Gedanke nahe, sie zu formen und zur Herstellung von Gefäßen allerart zu verwenden. Dem einfachen Trocknen der geformten Gegenstände an der Luft oder an der Sonne schloß sich nach der Erfindung des Feuers ihr Erhitzen oder Brennen an; und vielleicht einem Zufall verdankt die Glasur ihre Entstehung, indem bei dem Brennen Holzasche in Berührung mit den erhitzten Gegenständen kam und so die Bildung eines Alkali- und Kalksilicats ermöglichte. Funde aus prähistorischer Zeit beweisen denn auch die frühe Existenz der Keramik. Die Tonbildnerei war schon allen alten Kulturvölkern bekannt: Ägyptern (3000 v. Chr.*), Assyrern — auch die Juden handelten schon mit Töpferwaren —, Griechen**), Römern (etrurische Vasen), ferner auch Chinesen und Japanern, und wurde in bald mehr, bald weniger vollkommener Weise ausgeübt.

Im achten Jahrhundert stand das keramische Gewerbe, das sich allmählich zur keramischen Kunst vervollkommnet hatte, bei den Mauren in Spanien (Alhambra) und bei den Byzantinern (Majorka, Majolika) in hoher Blüte, welche besonders der Herstellung farbenschöner Glasuren ihre Aufmerksamkeit widmeten.

In Deutschland begann im 16. Jahrhundert die Fabrikation des Steinzeugs, und um das Jahr 1704 war es einem Deutschen (Böttcher) bei der Beschäftigung mit alchemistischen Problemen vorbehalten, die Keramik durch Darstellung des ersten weißen Porzellans zu krönen. Ihrer weiteren Entwicklung widmeten sich dann staatlich unterstützte Institute, in Deutschland die Porzellanmanufakturen Meißen, Berlin, Nymphenburg, in Frankreich Sèvres.

---

*) Le Chatelier[33a]) untersuchte ein Bruchstück einer Grabstatuette, die mit Hieroglyphen bedeckt war. Die Masse war hart, durchscheinend, blaßblau gefärbt, und hatte der Analyse nach folgende Zusammensetzung: Na_2O:5,8, CuO:1,7, CaO:2,1, Al_2O_3:1,4, Fe_2O_3:0,4, SiO_2 88,6 Proz. Die Brenntemperatur dürfte etwa 1050^0 gewesen sein.

**) *ὡς ὅτε τις τροχὸν ἄρμενον ἐν παλάμῃσιν*
ἑζόμενος κεραμεὺς πειρήσεται, αἴ κε θέῃσιν

heißt es in der Ilias[34]); die mykenische Keramik kannte bereits monochrome und polychrome Formen und Stilarten, ungefirnißte und gefirnißte Vasen.[35])

Entstehung. Alle Tonarten vom Mergel, Lehm an bis zum Kaolin sind Verwitterungsprodukte tonerdehaltiger Gesteinsmassen, von denen in zweiter Linie die granitischen Gesteine, Gneiß und Porphyr, in erster die verschiedenen Gattungen der Feldspate zu nennen sind. Die Verwitterung besteht jedenfalls in der Einwirkung von H_2O und CO_2 auf diese Mineralien, die als Alkali-Aluminiumdoppelsilikate aufzufassen sind. Während bei der Hydrolyse das freie Alkali resp. sein Carbonat fortgelöst wird, zerfällt die in ihnen enthaltene komplexe, jedenfalls sehr schwache Aluminiumkieselsäure bei ihrer hydrolytischen Abspaltung resp. ihrer Verdrängung durch Kohlensäure in ihre Komponenten Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure. Die Kolloidnatur dieser beiden Stoffe, ihre Gelatinierung, ist sicherlich mit der Plastizität aufs engste verknüpft.

Auch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs wirkt mittelbar zur Umbildung der Mineralien in Ton mit, insofern er die niederen Oxydationsstufen von Fe, Mn oxydiert und dadurch der Hydrolyse zugänglicher macht.

Der durch den Verwitterungsvorgang erlangten Staubfeinheit ist es nun auch zu verdanken, daß sein Produkt leicht durch Wasser von der Verwitterungsstätte fortgeführt und an ruhigen Stellen wiederum abgelagert wird (sedimentärer Ton). Dabei macht der Ton einen natürlichen Schlämmprozeß durch, wie er auch bei der Tonanalyse zur Trennung der unverwitterten Stücke und sonstigen Beimengungen von der im Zustand feinster Zerteilung befindlichen Tonsubstanz künstlich angewendet wird.

Geht man vom Orthoklas in seiner reinsten Form, in der er die Zusammensetzung des Doppelsilicats $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6SiO_2$ hat, aus, so wird ein wesentlicher Zersetzungsvorgang darin bestehen, daß das lösliche Alkalisilicat vom Wasser ausgelaugt und unter seinem hydrolysierenden Einfluß Kieselsäure kolloidal abgeschieden wird. Als Rückstand dieser zersetzenden Tätigkeit bleibt Tonerdesilicat in der größten Reinheit, der Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ entsprechend, zurück.

Eine Einteilung der verschiedenen Tongattungen gründet sich am besten auf die Art der Ablagerung, den Grad des Verwitterungsprozesses und den Gehalt an den verschiedenen Beimengungen, da ihre schon vorhandenen und noch entstehenden Eigenschaften: Schmelzpunkt, Grad der Plastizität etc., damit aufs engste zusammenhängen.

Der an der primären Bildungsstätte aufgefundene Ton, der noch vielfach mit verwittertem Feldspat, Quarz, Glimmer und anderen Mineraltrümmern durchsetzt ist, wird als Porzellanerde, Kaolin, China Clay bezeichnet; der an sekundärer Bildungsstätte gewonnene, welcher den oben erwähnten Reinigungsprozeß durchgemacht hat, infolgedessen weniger unverwitterte Gesteinsstücke enthält, heißt sedimentärer Ton; (plastische) Tonschiefer und (harte) Schiefertone, die sich an derselben Ablagerungsstätte vorfinden, sind nach Seger durch die ausgebildete Parallelstruktur, die dem Kaolin in geringerem Maß eigentümlich ist, ausgezeichnet.

Im Gegensatz zu diesen Tonarten, die durch einen hohen Schmelzpunkt gekennzeichnet sind, enthalten die schmelzbaren oder Töpfertone, in größerer Menge Sand, Kalksteine, Eisenoxyd und Alkalien (die sog. Flußmittel). Eine noch größere Beimengung an diesen Stoffen und noch niederen Schmelzpunkt weisen die gemeinen Tone, Ziegelmergel, Letten, Lehm auf, die auch äußerlich durch braune bis schwarze Farbe von dem meist weißen Kaolin unterschieden sind.

Physikalisch-chemische Eigenschaften. Obwohl die Tone gerade den physikalisch-chemischen Eigenschaften ihre ausgebreitete und glänzende Verwendung verdanken, sind doch über die Ursachen ihres charakteristischen Verhaltens, besonders der Eigenschaft, die als Bildsamkeit oder Plastizität bezeichnet wird, bisher nur Vermutungen vorhanden gewesen. Drei Eigenschaften sind es besonders, welche die Basis der Verwendung der verschiedenen Tongattungen bilden: Bildsamkeit (Plastizität), Schwindung, Schwerschmelzbarkeit. Über die Ursachen der Plastizität sind einige Hypothesen aufgestellt worden; aber es fehlt schon eine wissenschaftliche Definition des Plastizitätsbegriffes[1]), wenn man sich nicht mit der gewöhnlich gegebenen Erklärung: die Fähigkeit der Tone, mit Wasser angerührt, einen knet- und formbaren Teig zu geben, begnügen will, und ferner eine Erklärung für den Vorgang des Plastizitätseintritts.

Die Erklärung der Plastizität hat eine große Reihe von Hypothesen gezeitigt, die im wesentlichen ad hoc ersonnen sind und mit mancherlei physikalischen und mechanischen Begriffen operieren, wie Bischof[2]) mit Kohäsion und Adhäsion, Ost[3]) poröser und schwammiger Struktur, Johnson und Blake[4]) Saugkraft und Verwandtschaft der Tonsubstanz zum Wasser, Cushman[5]) Aufnahmefähigkeit der amorphen Teile für Wasser, Olschewsky[6]) porige Verfilzung, Rösler[7]) Beweglichkeit der kleinsten Teilchen, Leppla[6]) Kleinheit, Elastizität, Weichheit und Spaltbarkeit der Tonteilchen, Aron[9]) Anziehungskraft der festen Partikeln und Kapillarität gegen Wasser, etc.

Nach Seger[10]) endlich wird die Plastizität nicht allein durch den Gehalt an Tonsubstanz bedingt und ist nicht immer eine Eigentümlichkeit dieser Verbindung (conf. zinkführende Ton), sondern sie scheint durch die mechanische Zerteilung, durch die Art der molekularen Anlagerung, und die Form der kleinsten Tonpartikelchen hervorgerufen zu werden, und sie ist vielleicht schon in der Struktur der Urgesteine, aus welchen die Tone durch Verwitterungsprozesse entstehen, begründet.

Segers Definition der Plastizität, die sich allerdings nur auf Tone bezieht, lautet:

Unter Plastizität ist die Eigentümlichkeit fester Körper zu verstehen, daß sie in ihren Poren eine Flüssigkeit aufzunehmen, diese vollständig zurückzuhalten vermögen und damit eine Masse bilden, der durch Kneten und Drücken jede beliebige Form gegeben werden kann, daß sie nach dem Aufhören des Drückens die eingenommene Form völlig erhalten und nach Entfernung der Flüssigkeit dieselbe auch als feste Körper unverändert bewahren.[11])

Demnach divergieren die Ansichten der verschiedenen Forscher schon bei der Beantwortung der wesentlichen Frage, ob die Plastizität nur der eigentlichen Tonsubstanz, den wasserhaltigen Tonerdesilicaten zuzuschreiben ist, oder von allen in den Tonen enthaltenen Stoffen herrührt. Dem Kausalitätsbedürfnis erscheint die Erklärung, daß die Plastizität auf mechanische Zerteilung, Lagerung und Art der Lagerung der Ton- und Wassermoleküle und ihrer Atome zurückzuführen ist, nicht ausreichend.

In bezug auf den Grad der Plastizität unterscheidet man solche Tone, die, ohne sie gänzlich einzubüßen, unplastische Stoffe, wie Magerungs- und Flußmittel, in größerer Menge aufnehmen können (fette Tone) und solche, welche es nur in beschränktem Maßstabe gestatten (magere Tone).

Einiges Tatsächliche enthalten indessen die obigen Hypothesen; so nimmt

z. B. der Grad der Plastizität mit größerer Feinung zu. Meine Untersuchungen[12]) über diesen Punkt haben folgende Ergebnisse gehabt:

1. Es besteht ein Parallelismus zwischen den Eigenschaften der Stoffe, die kolloidalen Charakter haben, und der Eigenschaft der Plastizität; die Kolloidstoffe besitzen im Gegensatz zu den kristalloiden eine kleinere oder größere Fähigkeit zur Plastizität; die Kolloide besitzen teils mehr, teils weniger die Eigenschaften, welche bis jetzt den Plastizitätsbegriff charakterisieren; vorzüglich die der Bildsamkeit und der Schwindungsfähigkeit beim Trocknen.

2. Tonmassen enthalten solche Kolloidstoffe, teils anorganischer, teils organischer Natur, Kieselsäure, Tonerdehydrat, organische schleimige Substanzen. Die eigenartige Vereinigung dieser Stoffe mit dem Wasser und der eigentlichen Tonsubstanz ist als Ursache der Plastizität anzusehen. Der Plastizitätseintritt beim Anmachen mit Wasser ist keinesfalls auf eine Wasserbindungsreaktion zurückzuführen.

3. Es besteht eine weitere Analogie zwischen kolloidalen Lösungen und mit Wasser in Berührung gebrachten Tonmassen; auch das Gerinnen (Koagulation) letzterer kann durch bestimmte Zusätze katalytisch beschleunigt werden. Die Beschleunigung dieses Gerinnens ist eine Funktion der Konzentration der Wasserstoffionen, wie das bereits Seger[13]) beobachtet hatte. Zwischen ihrer katalytischen Wirkung und ihrer Konzentration besteht angenäherte Proportionalität, dagegen wird durch die Gegenwart von Hydroxylionen nach vorübergehendem Gerinnen die Plastizität verringert, wenn nicht ganz aufgehoben.

4. Es ist durch neuere Untersuchungen[14]) erwiesen, daß der Plastizitätsgrad der Tone dadurch künstlich erhöht werden kann, daß man anorganische oder organische Kolloidstoffe (Tonerdehydrat, verkleisterte Stärke, Dextrin, Tannin, Gallusgerbsäure, Katechu, Sumach) vor dem Lagern hinzusetzt.

5. Die entstehungsgeschichtlichen Ursachen der Plastizität bilden folgende Faktoren: die infolge des Sedimentationsprozesses und der dabei stattfindenden Feinung erlangte geringe Größe und abgerundete Form, leichte Spaltbarkeit, geringe Härte, Eigengewicht der Tonteilchen, die Zersetzung der Feldspate durch Hydrolyse und kaolinisierende Reagenzien, wie Borsäure, Fluor usw., die Bindung des Hydratwassers durch Tonerde und Kieselsäure. Die materiellen Ursachen sind die folgenden: Die Eigenschaft der Plastizität ist an keine bestimmte, chemische Verbindung geknüpft. Reiner Kaolin besitzt keine Plastizität; ihre Grundlage bilden die durch Hydrolyse entstandenen kolloidalen anorganischen Stoffe, daneben organische, schleimige Bestandteile. Tonmasse und Kolloide weisen einen weitgehenden Parallelismus auf (s. o.). Das Verhalten beider Stoffarten in bezug auf Trocken- und Feuerschwindung, die Schwindungsgesetze, Wasserseife, Kontraktionsphänomen bestätigen ihn.

Endlich zeigt eine Untersuchung von Foerster[12a]), daß sich die Tone wie negative Kolloide erhalten, indem die Menge Wassers, welche nötig ist, um Tone zu verflüssigen, bei Anwesenheit von OH′-Ionen erheblich vermindert wird, die negativen OH′-Ionen also wie bei negativen Kolloiden Fällung verhindernd wirken. Dementsprechend wandern die Teilchen einer Suspension von feinem Ton unter dem Einfluß eines elektrischen Spannungsgefälles zur Anode.

Die chemische Analyse der Tone gibt keinen Aufschluß über ihren Plastizitätsgrad: Tone von ganz gleicher chemischer Zusammensetzung können ganz verschiedene physikalisch-chemische, gerade für ihre technische Verwendbarkeit

ausschlaggebende Eigenschaften besitzen. So ist Tonschiefer ein völlig unplastisches Material, wenn er frisch gebrochen ist; wenn er aber nach längerer Lagerung („Überwintern") die Fähigkeit zur Plastizität erlangt hat, so ist er doch hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung vollständig unverändert geblieben.[15])

In den Analysenresultaten werden ferner die organischen, schleimigen Substanzen, die in den Tonen bis zu 15 Proz. enthalten sein können und wahrscheinlich größtenteils kolloiden Charakter haben, zu wenig beachtet. Bei der Angabe der Analysenergebnisse sind sie unter dem Glühverlust versteckt. Von diesen organischen Beimengungen, Überresten organisierter Materien, stammt auch der eigentümliche, höchst charakteristische Geruch, der beim Anrühren mit Wasser bemerkbar wird. Ferner sind sie die Ursache dafür, daß stark tonhaltige Erdmassen von Menschenrassen niedrigster Kulturstufe aufgezehrt werden.

Im Zusammenhange mit der Plastizität steht eine andere Eigenschaft der Tone, die als Bindevermögen bezeichnet wird; man versteht darunter die Fähigkeit, mit unplastischem Material („Magerungsmittel") einen homogenen Teig zu bilden. Je plastischer der Ton ist, um so größere Mengen solcher unplastischer Massen vermag er aufzunehmen, ohne daß er an seiner Bildsamkeit wesentlich einbüßt. Letztere steht auch in Beziehung zu der Menge Wasser, welche ein Ton zu binden vermag. Je mehr Magerungsmittel man einem Tone einbindet, desto weniger Wasser genügt zur Überführung der Masse in den formrechten Zustand.[16]) Dieses von technischer Seite eingeführte Wort ‚binden' könnte zu einem Mißverständnisse führen; es ist nicht damit gemeint, daß, wie schon erwähnt, eine Hydratationsreaktion vorliegt; sondern es wird das Wasser nur mechanisch aufgenommen. Immerhin bildet die Menge des so aufgesaugten Wassers eine Art Plastizitätswasser; denn je größer die Menge Wasser ist, die der Ton zu „binden" vermag, um so größer ist der Grad seiner Bildsamkeit. Außerdem ist beobachtet worden, daß diejenigen Tone, die viel Wasser aufzunehmen vermögen, längere Zeit als die anderen erhitzt werden müssen, um ihnen dasselbe wieder zu entziehen.[17]) Diese Wasseraufnahmefähigkeit ist indessen nur eine beschränkte; an einer bestimmten, für jede Tongattung individuellen Grenze hört sie plötzlich auf (Wassersteife).

Die Auffassung, dass die Tone eine Mischung von gelatinöser Kolloidsubstanz (wesentlich Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure) mit unverwitterten kristalloiden Partikeln darstellen, scheint allen diesen Erscheinungen gerecht zu werden. Das Wasser hat offenbar die Wirkung, an den Oberflächen der noch unverwitterten Teilchen durch Hydrolyse die Kolloide zu erzeugen, und dies erklärt auch den Einfluß der Feinung, indem sie durch Oberflächenvergrößerung die Hydrolysierbarkeit beschleunigt. Von der Plastizität eines Gemisches z. B. von Leim und Sand, unterscheidet sich die des Tons prinzipiell nicht oder allenfalls dadurch, daß die Kristalloidpartikelchen beim Ton selbst die Kolloidsubstanz durch die Wasserwirkung produzieren.

Die Eigenschaft der Plastizität ist ferner auf das allerengste mit der der Schwindung verbunden. Von vornherein darf der Auffassung nicht Raum gegeben werden, daß die Schwindung allein auf den Wasserverlust während des Trocknens und Brennens zurückzuführen sei. Vielmehr haben die Versuche ergeben, daß beim Austrocknen bei einer allmählich bis zu 130° gesteigerten Temperatur bis zur Gewichtskonstanz nicht etwa die Schwindung immer geringer wurde bis zur völligen Trockenheit, sondern

daß die Schwindung schon früher aufhört. Die Schwindung entspricht nur dem Wasserverluste bis zu einem bestimmten Punkte; diesen bezeichnet Aron[18]) als Schwindungsgrenze und nennt das Wasser, das die Tone vor dieser Grenze verlieren, Schwindungswasser, während das noch zurückgebliebene Porenwasser heißt. Ferner erkannte er folgende quantitative Beziehungen: die Schwindung erfolgt nach allen Dimensionen in gleichem Verhältnis; die kubischen Schwindungen an einem Teig von Tonsubstanz sind gleich dem Volumen des verdunsteten Wassers, und das Porenverhältnis am trocknen Ton ist konstant, d. h. unabhängig von der ursprünglich im Teig enthaltenen Menge Wassers. Dies sind wichtige Leitsätze für die technische Verwendung der Tone.

Auch die Vorgänge der Schwindung bilden eine Analogie zu den Kolloidstoffen; auch letztere, z. B. Tonerdehydrat, hydratische Kieselsäure, haben die Fähigkeit, eine große Menge Wasser unter bedeutender Volumenvergrößerung zu „binden" und auch kleine amorphe oder kristalloide Stoffe (Magerungsmittel) aufzunehmen. Ebenso findet bei dem Trocknen ein Zusammenschrumpfen statt, welches mit einer Verkleinerung der Oberfläche und zugleich Vergrößerung der Dichte verbunden ist. Auch die anorganischen Kolloide scheinen vollständig dicht zu sein, obgleich nachgewiesen ist, daß ein großer Prozentsatz ihres Gesamtvolumens nicht von Stoffen angefüllt ist; sie besitzen sowohl Trocken- wie Feuerschwindung, ein Kennzeichen der plastischen Stoffe. Das ganze Verhalten der Tone beim Anrühren mit Wasser, bei dem Entfernen desselben, bei der Berührung mit Wasserdampf, das große Absorptions- und Wasseraufnahmevermögen, die Trockenschwindung gleicht dem der kolloidalen Stoffe. Auch der Zustand der Wassersteife findet sich als ein Quellungsmaximum der Kolloide wieder. Auch eine Kontraktionserscheinung kann bei beiden Tonen konstatiert werden. Spring[19]) wies nach, daß das Volumen des gequollenen Tones kleiner war als sein ursprüngliches Volum plus dem der aufgenommenen Flüssigkeit. Quincke[20]) hat dasselbe Phänomen an kolloidalen Stoffen, an Gallerten usw. beobachtet. Diese Kontraktion ist mit einer Wärmeentwicklung verbunden.

Die Schwindungsgesetze der Tone finden dadurch eine anschauliche Erklärung, daß man die Tonbreie nicht als zähe, homogene Masse, sondern als ein Maschengewebe mit von Flüssigkeit (z. T. kolloidalen Lösungen) angefüllten Hohlräumen auffaßt. Man kann sich leicht vorstellen, daß beim Trocknen, indem der Gehalt an Flüssigkeit allmählich sich vermindert, auch das feste Maschengewebe sich stetig und gleichmäßig nach allen Seiten hin zusammenzieht. Die von Aron beobachtete merkwürdige Tatsache, daß die Schwindung schon vor völliger Trockenheit aufhört, ist darauf zurückzuführen, daß eine weitere Zusammenziehung des Maschengewebes nicht mehr stattfindet, während noch in ihm flüssige Teile, welche verdunsten können, vorhanden sind.

Obgleich die Eigenschaft der Plastizität die Basis der technischen Verwertung der Tone bildet, so kann ein Zuviel an ihr doch große Übelstände verursachen; denn mit einem sehr hohen Plastizitätsgrad ist ungleichmäßige Schwindung verbunden, so daß solche Tone leicht beim Trocknen „sich werfen" und Risse erhalten. Versuche[21]), zugleich den Plastizitätsgrad zu erhöhen und die Schwindung zu vermindern, sind bisher mißlungen; dieses negative Resultat liegt in der Eigenschaft der Plastizität, mit der die der Schwindung untrennbar verbunden ist, begründet.

Feuerschwindung. R. Lucas[24]) wies nach: die Feuerschwindung findet ohne wesentliche Änderung des absoluten Gewichtes statt, die Volumabnahme ist nicht mit einer ihr entsprechenden Dichtezunahme verbunden, vielmehr kann die Dichte sich sogar noch verkleinern[24a]); dementsprechend ergeben Porositätsbestimmungen, daß der Gesamthohlraum der scheinbar dichten Kaolinkörper ein sehr großer ist, und dieser durch die Erhitzung eine Verminderung erfährt. Bei einem Koalinstab, der ein Volumen von 0,83 ccm hatte und bei 1000° gebrannt war, betrug das Hohlvolumen 39 % des Gesamtvolumens, ein Beweis für die Kleinheit der Kaolinpartikel.

Der Einfluß der Magerungsmittel (Quarz, Feldspat, Chamotte) auf die Schwindung gestaltet sich folgendermaßen: nach Aron[22]) nimmt sie bei progressiver Magerung der Tone bis zu einem bestimmten Punkte zu, wenn man von demselben Gesamtwassergehalt des Teiges in Raumteilen ausgeht, und die Porosität nimmt zu gleicher Zeit ab. Dieser Punkt wird als Punkt der größten Dichtigkeit der Masse bezeichnet; von diesem Momente an wird durch weitere Magerung die Schwindung bei gleichem Wassergehalt in Raumteilen wieder kleiner, die Porosität wieder größer. Das gilt für gewöhnliche Temperatur: das Verhältnis zwischen erhöhter Temperatur und „Schwindung" ist nach Aron[23]) derart, daß eine mit Quarzsand gemagerte Masse bereits bei Dunkelrotglut größer als im getrockneten Zustand ist, und von einer bestimmten Grenze der Magerung ab eine solche Masse um so größer wird, je stärker sie gebrannt wird.

Die Tone verlieren ihre Fähigkeit zur Plastizität, wenn sie auf schwache Rotglut, etwa bei 590°—620°, Segerkegel 022—021, erhitzt werden. Als Ursache wird der Verlust des Hydrat- oder Konstitutionswassers bezeichnet. Dadurch wird der Übergang aus dem Stadium der Bildsamkeit in das der Erhärtung vermittelt. Wasserstoff und Sauerstoff, welche in den Tonen, bezw. im Kaolin, das in seinem reinsten Zustande der Formel: Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$, 47,1 % SiO_2, 39,2 % Al_2O_3 13,7 % H_2O, entspricht, in anderer als hydratischer Bindung, enthalten gedacht werden müssen, treten bei dieser Temperatur als Wasserdampf aus; Steigerung der Temperatur bis Segerkegel 010, ca. 950°, ist ein sicheres Mittel, um sämtliches Hydratwasser zu entfernen. Es erhebt sich aber nun die Frage, ob der Verlust des Konstitutionswassers als alleinige Ursache des Erhärtungsvorganges aufgefaßt werden muß, oder ob nicht noch pyrochemische Reaktionen in Betracht gezogen werden müssen, deren Verlauf bisher unbekannt ist. Daraufhin deutet, daß bei höherer Temperatur als der des „Dichtbrennens" pyrochemische Vorgänge, deren Nachweis geglückt ist, stattfinden. Dafür spricht die Beobachtung Le Chateliers[25]), daß während des Erhitzens nicht nur Verzögerungen in der Erwärmung der Tone, die dem Verluste des Wassers entsprechen, auftreten, sondern auch plötzliche Beschleunigungen, die das Stattfinden von wärmeentwickelnden Vorgängen anzeigen.

Die Fähigkeit zur Plastizität geht mit dem Verluste des Konstitutionswassers und dem Eintritt der fraglichen, pyrochemischen Reaktionen endgültig verloren; „gebrannte" Tone können auf keine Weise wieder Plastizität erlangen. Dagegen ist ihr Verhalten gegen Wasser nunmehr das folgende: bei niederer Temperatur, etwa 900°, gebrannt, saugen sie infolge ihrer porösen Struktur Wasser auf, ohne aber eine chemische Verbindung, mit ihm einzugehen. Auch aus der Luft nimmt trockner Kaolin wieder bis zu 2,2—2,6 Proz. Feuchtigkeit auf.[26]) Bei noch höherer Temperatur, der des Sinterungspunktes, etwa bei Segerkegel 13 — 14, 1390° — 1410° gebrannt, verlieren die Tone diese Saugfähigkeit und sind „dicht".

Als letzte physikalisch-chemische und technisch wichtige Eigenschaft der Tone ist ihre Schwerschmelzbarkeit zu erwähnen. Die reinen Substanzen stehen an der Spitze: Kaolin (Sm. 1830°) und Tonschiefer (Sm. 1850°). Beimengungen jeglicher Art drücken den Schmelzpunkt herab und entfernen die Tone um so mehr von den Schmelzpunkten des Kaolins und des Tonschiefers, als sie in ihrer Zusammensetzung von der Formel: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ abweichen. Die verschiedenen Beimengungen machen nun auch in variabler Weise ihren Einfluß, nicht nur ihrer chemischen Natur, sondern auch ihren physikalischen Eigenschaften nach, auf die Schmelzpunkte geltend. Gehalt an Siliciumdioxyd läßt den Schmelzpunkt sinken, und zwar ist diese Schmelzpunkterniedrigung um so größer, je feiner die Korngröße des Sandes ist. Nach Seger muß der Sand so fein zerteilt sein, daß er nicht ausgeschlämmt werden kann. Die Ursache ist, daß SiO_2 erst in größter Feinung reaktionsfähig wird, worauf die Bildung eines Silicats mit niedrigerem Schmelzpunkt erfolgt. Einfacher ist jedoch die Annahme, daß SiO_2 im Kaolin in Lösung geht und seinen Schmelzpunkt erniedrigt. Dies wird um so schneller und leichter erfolgen können, je feiner der zugesetzte Sand ist.

Setzt man dagegen Tonerde zum Kaolin, so findet eine Erhöhung des Schmelzpunktes statt. Darnach dürfte in diesem Falle die selbst erst bei sehr hoher Temperatur schmelzende Tonerde das Lösungsmittel repäsentieren.

Dagegen lösen sich die als Flußmittel benutzten Oxyde MgO, CaO, Fe_2O_3, K_2O im Kaolin einfach auf; proportional der Menge der zugesetzten Oxyde erfolgt die Schmelzpunktserniedrigung. Nach den Untersuchungen von Richter und Bischof sind äquimolekulare Mengen von MgO, CaO, K_2O, Fe_2O_3 hinsichtlich der Schmelzpunktserniedrigung äquivalent. Der Zusatz von Metalloxyden zu reinem SiO_2 bis zu 10% drückt den Schmelzpunkt der Kieselsäure noch nicht unter 1500° herab. Setzt man dagegen geringe Mengen von Tonerde zu, so liegt bereits bei geringen Beimengungen von Metalloxyden der Schmelzpunkt unter 1500°[27]), obwohl die Tonerde selbst noch höher als Kieselsäure schmilzt. Darnach müßte jetzt die aus SiO_2 und Al_2O_3 entstandene, durch Metalloxyde hinsichtlich der Schmelzbarkeit leicht zu beeinflussende Verbindung das lösende Medium sein.

Auch der Gehalt an Titandioxyd, der in den Tonen von 0,2%—ca. 2% enthalten sein kann, setzt den Schmelzpunkt herab.[28]) 37 in Sèvres untersuchte Tone enthielten sämtlich TiO_2, und zwar 0,16—2,08%, 23 Proben hatten 1% TiO_2.[29]) Titandioxyd wirkt auch chemisch auf die Farben ein.

Tone, welche etwa 30 Proz. Calciumcarbonat, bezw. Calciumoxyd enthalten, schmelzen schon bei Segerkegel 1, etwa 1150°. Die Farbe der Tone kann im allgemeinen als Kennzeichen der Höhe ihrer Schmelzpunkte insofern gelten, als die am wenigsten verfärbten Tone auch die feuerfestesten sind; nur die kalkhaltigen bilden hierbei eine Ausnahme.

Tone, welche oberhalb des Segerkegels 26, etwa bei 1650°, niederschmelzen, werden als feuerfeste bezeichnet.

Tone, die anhomogene Gemenge bilden, haben naturgemäß keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim allmählichen Erhitzen schmelzen zuerst diejenigen Teile des Gemenges, die den niedrigsten Schmelzpunkt haben. Die entstandene Schmelze vermag einzelne Komponenten der noch festen Teile aufzunehmen, wodurch sie selbst eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes erfährt, während der Schmelzpunkt der festen Teile erhöht wird.

Verzögerungen beim Eintreten der Schmelzung sind häufig.

Auf der Grundlage der analytisch gefundenen Ergebnisse, sowohl mit Hilfe der rationellen (vgl. Analytisches, s. u.), wie der chemischen Analyse, und weiterhin des Verhältnisses der Gehalte der Tone an Tonerde zu den Flußmitteln, andererseits an Kieselsäure zur Tonerde hat man einen Schmelzbarkeitsquotienten[30]) (Feuerfestigkeitsquotient) berechnet, der angenähert proportional mit der Zunahme der Feuerfestigkeit wächst. Doch muß die pyrometrische Messung solche auf analytischer Grundlage gewonnene und berechnete Ergebnisse ergänzen und bestätigen. Auf Grund sorgfältiger Untersuchung des Schmelzbarkeitsquotienten der verschiedenen Klassen feuerfester Tone geben Köht und Seyfert[31]) genaue Formeln an, nach denen die Prozentgehalte an SiO_2 und Al_2O_3 die Schmelzbarkeit vorausbestimmen lassen.

Außer dem Schmelzpunkt selbst ist für die Tone und ihre Verwendung von größerer Wichtigkeit sein Abstand vom Sinterungspunkt, dem Punkt, von welchem an sich die Tone in jenem eigentümlichen Übergangsstadium, zwischen starrem und geschmolzenem Zustand befinden. Die Sinterung ist nicht nur eine oberflächliche Schmelzung; sie ist besonders dadurch charakterisiert, daß Teile an dem inhomogenen Tongemenge sich bereits im flüssigen Zustande befinden, während andere festbleiben und von den flüssigen durchtränkt werden. Dieses Übergangsstadium wird beim Brennen der Tone erreicht. Liegt nun der Schmelzpunkt bedeutend höher als der Sinterungspunkt, so gibt es bei dem Brennprozeß zu Deformationen wenig Anlaß; fallen beide zusammen oder sind sie einander sehr nahe gerückt, so ist die Gefahr der Entformung vorhanden. Besonders bei kalkarmen Tonen liegen Schmelz- und Sinterungspunkt nahe beisammen. Dagegen liegt bei den Tonen von Mühlheim der Sinterungspunkt sehr weit vom Schmelzpunkt: den ersteren erreichen sie schon bei Rotglut, den anderen kaum bei starker Weißglut. Die Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens sind teils mechanischer, teils physikalischer Natur. Form und Größe der kleinsten Teilchen können maßgebend sein. Auch pyrochemische Reaktionen können in diesem Übergangsstadium auftreten; schon bei dem Schmelzpunkt des Silbers geht das kieselsaure Tonerdehydrat in kieselsaures Tonerdehydrid über. In größerer Anzahl sind pyrochemische Reaktionen oberhalb des Schmelzpunktes zu finden, da alsdann mit dem Eintritt in den flüssigen Zustand größere Reaktionsfähigkeit erlangt wird. Die eigentliche Tonsubstanz geht dann mit den Beimengungen, wie Quarz, Feldspat, Schwefelkies, Oxyden des Ca, Fe, Mg, Mn, neue chemische Verbindungen ein. Gerade bezüglich dieser pyrochemischen Vorgänge sind in ähnlicher Weise wie bei dem Portland-Zement noch Fragen offen, deren befriedigende Antwort auf physikalisch-chemischem Wege am besten angebahnt werden kann.

Radioaktivität der Tone. Die Radioaktivität der Tone untersuchten J. Elster und H. Geitel.[32]) Stark aktiv war namentlich die aus einer Tonschicht bei Clausthal stammende Luft und der Ton selbst, nicht aber der Tonschiefer. Wird der Grad der Radioaktivität des sehr stark radioaktiven Fangoschlammes = 1 gesetzt, so ist der des Tones = 0,27.

Die Halbdurchlässigkeit der Tone. Die Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit läßt sich am deutlichsten bei den hochplastischen Tonen im lufttrocknen Zustand erkennen. Hochplastische Tone von Striegau hatten folgende Zusammensetzung: Glühverlust: 13,4, SiO_2:52,53, Al_2O:29,01, Fe_2O_3: 3,43, CaO: 1,0, MgO: 0,02, Alkalien: 1,01. Sie lassen kristalloid gelöste Stoffe mit Ausnahme der Carbonate diffundieren, kolloidale aber nicht. Der

anodische Bestandteil von kohlensauren Salzen wird zurückgehalten, während ihr basischer gegen den im Ton enthaltenen Kalk ausgetauscht wird. Die Ursache ist, daß koagulierte Kolloide von einer Kolloidallösung nichts aufnehmen, dem Wasser aber und damit gelösten Kristalloiden den Durchgang gestatten. Die Halbdurchlässigkeit der Tone ist für agrikulturchemische und pflanzenphysiologische Vorgänge von Bedeutung.[33])

Analytisches. Die Untersuchung der Tone geschieht auf chemischem und physikalischem Wege; außer der eigentlichen chemischen Analyse, die durch Aufschluß mit kohlensaurem Natronkali und mit Flußsäure unter Hinzugabe von Schwefelsäure eingeleitet wird, wendet man noch eine „rationelle" Analyse an, welche die Bestimmung von Quarz, Feldspat und eigentlicher Tonsubstanz zum Zweck hat; sie soll Aufschluß darüber geben, in welcher Form die Tonerde mit der Kieselsäure verbunden ist, und wieviel freies Siliciumdioxyd als Quarz und Sand enthalten ist. Da diese Beimengungen sowohl Magerungsmittel sind, als auch den Schmelzpunkt erniedrigen, ist die Kenntnis des Gehaltes an solchen für die technische Verwertung der Tone unumgänglich notwendig.

Die Trennung der Tonsubstanz vom Sand, Quarz, Feldspat erfolgt durch mehrmaliges Kochen mit englischer Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure, mit Natronlauge, und nochmals mit Salzsäure, wodurch die Tonsubstanz in der Form von schwefelsaurer Tonerde, Alkalisilicaten usw. in Lösung gebracht wird. Zur Trennung des Quarzes und Sandes vom Feldspat wird der Rückstand mit Flußsäure unter Zusatz von H_2SO_4 aufgeschlossen; die Tonerde wird in der üblichen Weise, vielleicht auch noch der Alkaligehalt bestimmt. Selbst von Spezialisten dieser Analyse werden Fehler von 1—4% als gewöhnlich angesehen. Indessen bei präziser Befolgung der einzelnen Vorschriften sind in den Resultaten verschiedener Analysen keine größeren Abweichungen zu erwarten als im allgemeinen bei Gewichtsanalysen.[35a])

Die eigentliche chemische Analyse der Tonsubstanz hat bis auf einige kleine Abänderungen den bei allen Silicatanalysen gebräuchlichen Gang.[36]) Da nun aber zwei Tone genau dieselbe chemische Zusammensetzung, wie sie durch die Analyse ermittelt wird, besitzen, trotzdem aber in wichtigen Eigenschaften voneinander divergieren können, so muß noch die mechanisch-physikalische Untersuchung als Hilfsmittel herangezogen werden.

Die Schlämmanalyse, die am besten mit dem Schöneschen Schlämmapparat ausgeführt wird, gestattet außer einer vollkommenen Trennung der Tonsubstanz von den beigemengten Bestandteilen einen Einblick in ihre quantitative Verteilung. Von dem Gehalt derselben und dem Grad ihrer Feinung hängen wichtige physikalische Eigenschaften ab.

Nach Seger werden die Partikel bis zu einer Maximalkorngröße von 0,01 mm Durchmesser als Tonsubstanz bezeichnet; selbstverständlich muß neben dieser rein mechanischen Definition die durch die chemische Analyse gewonnene Kenntnis hinzutreten, um alle Eigenschaften der Tonsubstanz zu ermitteln.

Noch wichtiger als die Schlämmanalyse ist die pyrometrische Prüfung von Tonen; sie geschieht mit Hilfe der sogenannten Segerkegel im Gebläseofen von Deville. Diese kleinen, dreiseitigen Pyramiden dienen zur Fixierung der in dem Ofen herrschenden Temperatur; sie bestehen in ihren Hauptbestandteilen aus Kreide, Feldspat, Kaolin, Quarz nebst blei- und eisenhaltigen Beimengungen für verhältnismäßig niedere Temperaturen. Mit ihrer Hilfe können Temperaturen von 590°—1850° annähernd genau be-

stimmt werden, indem der Schmelzpunkt der Segerkegel je nach ihrer Zusammensetzung variiert; und zwar enthalten diejenigen, welche zwischen den Temperaturen 590°—1130° niederschmelzen, Beimischungen von Blei, Eisen, Bor, während die höchsten Temperaturen durch den Schmelzpunkt des reinen Kaolins (Sm. 1830°) und des Tonschiefers (Sm. 1850°) bestimmt werden.

Alle Tone, deren Schmelzpunkte unterhalb des Segerkegels 26, etwa 1650° liegen, werden als nicht feuerfest bezeichnet (s. oben). Die Feuerfestigkeit steht zu dem Grade der Plastizität insofern in Beziehung, als mit der Zunahme der letzteren auch erstere gesteigert wird.[37]) Offenbar hängt sie auch weiterhin mit dem Gehalt der Tone an eigentlicher Tonsubstanz und dem Grade ihrer feinen Zerteilung zusammen. Hochplastische Tone werden am leichtesten dicht gebrannt. Besonders bei den kalkhaltigen Tonen liegen Sinterungspunkt und Schmelzpunkt so nahe beieinander, daß ein „Dichtbrennen" (Klinkerung) nicht möglich ist. Sie ermangeln des eigentümlichen Zustandes, welcher dem Übergang in den flüssigen Aggregatzustand vorausgeht.

Für die Ermittelung der so wichtigen Eigenschaft der Plastizität ist noch keine Methode und kein Apparat gefunden worden, der zuverlässige Resultate zu versprechen imstande ist. Um Tone in bezug auf ihre Plastizität miteinander vergleichen zu können, kann man die Länge der Tonfäden messen, die, aus einer Henkelpresse herausgepreßt, freihängen, bis sie durch ihre eigne Schwere abbrechen. Zur Bestimmung der Plastizität benutzt E. van der Bellen[38]) das Engelsche Viskosimeter. Als Urmaß dient hierbei ein Gemisch von 50 g eines hochplastischen Tones mit 1/2 Liter einer 1/2 % Sodalösung.

Das Bindevermögen der Tone, d. h. ihre Fähigkeit, unter Zusatz von Wasser pulverförmige oder grobkörnige Magerungsmittel aufzunehmen, ohne daß die Festigkeit nach dem Trocknen leidet, kann mit Hilfe einer Bestimmung der Zugfestigkeit der lufttrocknen Probekörper ausgeführt werden.

Endlich wird der Grad der Schwindung nach dem Brennen der Tone auf mechanischem Wege, mit Hilfe eines kleinen Meßapparats, ermittelt.

Spezieller Teil.

Von den zahlreichen Tonarten ist die wertvollste der Kaolin; die durch Analyse ermittelte Zusammensetzung dreier verschiedener Kaoline ist die folgende[39]):

Kieselsäure	49,19	49,91	49,48
Tonerde	36,73	35,99	36,64
Wasser	12,41	12,34	11,99
Kali, Natron	1,18	0,75	1,60
Calciumoxyd	—	—	—
Eisenoxyd	0,81	0,63	0,66
Magnesia	0,18	0,30	0,41
	100,50	99,92	100,78

Abweichungen von der Zusammensetzung des „Idealtons" sind häufig.

Auch chromhaltiger Ton wurde z. B. in Brasilien gefunden.[40]) Seine Zusammensetzung war die folgende:

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	
%	46,20	18,18	1,69	0,92	1,23	3,94	26,64	= 98,80.

Auffallend ist der hohe Gehalt an Wasser; ferner gibt es zinkführende

Tone, die durch Einwirkung von heißem, Kieselsäure führendem Wasser auf Zinkblende entstanden sein sollen.[41])

	Glühverlust	ZnO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	
%	7,95	54,06	35,29	1,64	—	1,80	= 100,74.

Ein Tonerdesilicat von der Zusammensetzung des Idealkaolins: $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ ist bisher weder pyrochemisch noch aus Lösungen dargestellt worden. Der Niederschlag, der in einer heißen, verdünnten Lösung von Aluminiumsulfat und Natronsilicat entsteht, hat im entwässerten Zustande die Zusammensetzung: Al_2O_3, $3\,SiO_2$.[42]). Sehr leicht bilden sich Doppelsalze von Aluminium und Natronsilicaten mit variabler Zusammensetzung.

Besondere Berücksichtigung verdient der Gehalt an Wasser; denn auf der Eigentümlichkeit des Aluminiumsilicats, mit dem Wasser engere Verbindung einzugehen, beruhen seine wertvollen und technisch verwendbaren Eigenschaften.

Reiner Kaolin ist weiß und hat bisher noch nicht geschmolzen werden können; Beimengungen, wie unverwitterter Feldspat, Calciumcarbonat, Eisenoxyd, führen beträchtliche Schmelzpunktserniedrigungen herbei. So enthält beispielsweise Steingutton[43]):

an Tonsubstanz	45,50	Proz.
„ Quarz	52,08	„
„ Feldspat	2,42	„

Die Färbungen der Tone rühren von beigemengten Eisenverbindungen her; Eisenoxyd färbt gelb bis braun, Eisenoxydul bläulich bis schwarz. Der Grad der Färbung kann zur allerdings nur oberflächlichen Erkennung des Schmelzpunktes dienen; mit der Verflachung der Färbung steigt im allgemeinen der Schmelzpunkt; nur weiße, stark kalkhaltige Kaoline machen eine Ausnahme. Näheres über die Bedingungen für einen hohen Schmelzpunkt kann ein Blick auf die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Kaoline und hochplastischen Tone zeigen; in ihnen schwankt der Gehalt an Kieselsäure zwischen 55 bis 75 Proz., an Tonerde zwischen 25 bis 35 Proz.

Hochfeuerfeste Tone haben folgende Zusammensetzung[44]):

	I.	II.	III.	IV.[45])	V.[45])
Glühverlust	15,28	15,81	13,72	12,95	14,68
Kieselsäure	50,47	49,16	47,05	44,87	46,13
Tonerde	32,63	33,48	37,69	39,67	32,24
Eisenoxyd	1,39	0,88	1,30	1,14	1,28
Calciumoxyd	Spuren	Spuren	Spuren	0,67	0,60
Magnesia	0,02	0,11	0,04	Spuren	0,12
SO_3	—	—	—	Spuren	Spuren
TiO_2	—	—	—	—	0,16
K_2O	—	—	—	0,067	0,83
	100,20	100,12	100,28	99,97	100,04

Rationelle Analyse.

	IV.	V.
Ton	99,07	93,72
Quarz	0,32	2,82
Feldspat	0,61	3,46
Schmelzp.	Sk 35	Sk 34—35

Der Grad der Plastizität wird durch den Gehalt an Kolloidstoffen bedingt (s. oben); der Vorzug, welcher hierin liegt, wird aber einigermaßen durch die Nachteile, die infolge allzu hohen Gehalts an Kolloidstoffen entstehen, kompensiert. Fette Tone geben beim Trocknen viel schwieriger Wasser ab, wobei Verziehungen und Risse stattfinden; auch ist der Grad der Feuerfestigkeit ein höherer.

Die aus den Tonen hergestellten Produkte lassen sich am besten nach der Höhe der Temperatur, bei welcher sie gebrannt worden sind, und den hierbei gewonnenen Eigenschaften dem Wasser gegenüber einteilen.

Die bei hoher Temperatur bei Segerkegel 15—26, etwa bei 1400—1500°, gebrannten Tone (Porzellane, Steinzeug) sind dicht, nicht porös, undurchdringlich für Wasser; die bei niederer Temperatur gebrannten (Steingut, Fayence, Majolika, Töpferware) sind saugend, porös, wasserdurchlässig.

1. a) Porzellan. Eine zur Herstellung von Porzellan geeignete Mischung ist nach den Angaben der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin die folgende: geschlämmter, ca. 25 Proz. feinen Sand enthaltender Kaolin und Feldspat im Verhältnis von 100 G. T. Kaolin zu 30 G. T. Feldspat.

Das Rohmaterial des Kaolin wird zunächst in halbkreisförmigen Schlämmtrommeln geschlämmt, während der Feldspat und Quarz in einem Kollergang mit umlaufenden Granitsteinen auf einer festliegenden Bodenplatte von Granit zerkleinert werden. Das Schlämmgut wird alsdann nochmals der oben beschriebenen rationellen Analyse unterworfen, um den Gehalt an eigentlicher Tonsubstanz festzustellen. Darauf wird die Masse durch Filterpressen getrieben, so daß das Wasser bis auf ca. 25 Proz. abgepreßt wird, und einer längeren Lagerung in feuchten Kellern unterzogen. Sie kann in größeren Fabriken bis zu einem Vierteljahr dauern und bezweckt Erhöhung des Plastizitätsgrades. Bei der Porzellanfabrikation wie bei der des Portland-Zements wird langdauerndes Lagern einer noch unfertigen Masse angewendet, um ihr gewisse Eigenschaften zu verleihen oder sie zu verstärken.

Der beim Lagern der rohen Porzellanmasse vor sich gehende Prozeß wird als Fäulnis bezeichnet; über die Ursachen, die sie hervorrufen, sind die Ansichten noch sehr geteilt. Man ist geneigt, sie dem Gehalt an Eisensulfid und an Schwefelwasserstoff, der durch Einwirkung saurer Bestandteile der Porzellanmasse aus jenem entsteht, zuzuschreiben; das Eisensulfid wird bei der weiteren Verarbeitung, soweit es unverändert geblieben ist, zu Ferrosulfat durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Eine andere Vermutung gründet sich auf den erwähnten Gehalt aller Tone an organischen, schleimigen Substanzen, die sie bis zu 15 Proz. enthalten können. Als primäre Ursache soll ihr Vorhandensein überhaupt, als sekundäre ihre Zersetzung, als tertiäre die dadurch gebildeten Gase gelten. Die allmähliche Zersetzung der organischen Stoffe unter Bildung von entweichenden Gasen soll auf mechanischem Wege durch bessere Verteilung der kleinsten Teilchen der einzelnen Stoffe die Erhöhung der Plastizität hervorrufen. Tatsächlich pflegt man zur Verstärkung der Fäulnis Jauche hinzuzusetzen. Seger[46]) hat auf Grund von Versuchen der Vermutung Ausdruck gegeben, daß durch die Gegenwart von Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natrium- oder Kaliumsilicat der Grad der Plastizität vermindert, während er durch Anwesenheit von einigen Tropfen Salzsäure oder Essigsäure erhöht wird. Tatsächlich kann man die lange währende Lagerung verkürzen, wenn man die Masse ansäuert.

Was die erwähnten Hypothesen zur Erklärung der Verstärkung der Plastizität durch „Faulen" anbetrifft, so steckt in allen ein richtiger Kern; die bei der Zersetzung der organischen Stoffe sich bildenden Gase, wie Schwefelwasserstoff usw. vermehren auf mechanischem Wege die Plastizität; ebenso etwaige entstehende organische Säuren, wie Essigsäure, infolge ihres Gehalts an Wasserstoffionen. Auch das verwendete Brunnen- oder Flußwasser kann zur Bildung saurer Flüssigkeiten beitragen. Meine Untersuchungen über das Faulen haben folgende Resultate ergeben: die Zunahme der Plastizität erklärt sich folgendermaßen: die Hydroxylionen der mit den Tonmassen in Berührung stehenden Lösungen werden durch die saure Gärung der organischen Stoffe, die entweder durch Fermente oder Bakterien bewirkt wird, neutralisiert; die Masse wird schließlich sauer, es häufen sich Wasserstoffionen an, welche das Gerinnen der kolloidalen Lösungen und somit den Plastizitätseintritt beschleunigen (conf. physikalisch-chemische Eigenschaften der Tone).

Um die Porzellanmasse homogen zu machen, wird vielfach eine Knetmaschine benutzt; die Zusammensetzung der Masse ist beispielsweise die folgende[47]:

a) Chemische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	64,28	71,31	60,42
Tonerde	23,49	19,74	26,47
Eisenoxyd	0,87	0,73	0,52
Calciumoxyd	1,77	0,17	1,37
Magnesia	Spuren	—	—
Kali	1,11	4,04	2,75
Natron	3,07	0,10	1,60
Kohlendioxyd	0,69	—	—
Wasser	5,48	4,01	7,19
	100,76	100,10	100,32

b) Empirische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Tonsubstanz	42,05	49,44	54,36
Quarz	19,50	45,36	19,24
Feldspat	36,84	5,20	26,40
Kohlensaurer Kalk	1,61	—	—

Sodann erfolgt das Formen des Porzellans auf der schon den Ägyptern ums Jahr 2000 v. Chr. bekannten Töpfer- oder Drehscheibe. Der sich anschließende Trocknungsprozeß an der Luft kann auch durch künstliche Trocknung in Trockenschränken ersetzt und beschleunigt werden. Dabei findet ein Verlust an hygroskopischem Wasser, nicht an Konstitutionswasser statt, und zugleich eine Zusammenziehung der Masse (Schwindung). Beide Vorgänge stehen aber nicht im direkten Zusammenhange; es ist beobachtet worden, daß die Schwindung schon beendet ist, ehe der Ton alles hygroskopische Wasser verloren hatte (s. phys.-chem. Eigenschaften).

Durch Steigerung der Temperatur auf ca. 1000° wird auch ein Teil des chemisch gebundenen Wassers entfernt (sog. Verglühen).

Glasuren. Die Glasuren unterscheiden sich dadurch von der Porzellanmasse selbst, daß sie infolge ihrer gewählten Zusammensetzung einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen; sie schmelzen bei der Brenntemperatur zwischen

1400—1500°, während die Porzellanmasse ihrem Schmelzpunkt nur nahe kommt und sintert. Die Glasuren dürfen nicht über 15 Proz. an eigentlicher Tonsubstanz enthalten, da sie sonst einen zu hohen Grad der Plastizität erreichen, zu stark schwinden und alsdann platzen. Sie werden aus Kaolin, Quarz, Gips, Kalk und schon verglühten Porzellanstücken hergestellt; sie werden beispielsweise gemischt aus:

167,1 g Feldspat, 60 g Schlämmkreide, 8,4 g Magnesit, 181,3 g Kaolin und 408,0 g Quarz.

Die analytisch ermittelte Zusammensetzung einer Glasur von Sèvres war:

SiO_2	76,1 Proz.
Al_2O_3	15,3 „
Fe_2O_3	0,1 „
CaO	0,17 „
Alkalien	7,5 „

Seladonglasur.[48]) Diese bläulich-grüne Glasur ist durch Eisen gefärbt und wird im reduzierenden Feuer hergestellt.

Alkali enthaltende Glasuren sind weniger vorteilhaft als magnesia- und kalkhaltige. Die Zusammensetzung für kupferrote und geflammte Glasuren hat H. Seger angegeben.[49])

Das Hauptgewicht bei ihrer Zusammensetzung ist darauf zu legen, daß die Schmelzpunkte der Glasuren und der Porzellanmasse in richtigem Verhältnis zueinander stehen. Ist der Schmelzpunkt der Glasur zu nahe an den Sinterungspunkt der Porzellanmasse gerückt, so erhält erstere leicht Risse. Die Glasuren werden durch Eintauchen, Begießen, Aufspritzen oder Aufstäuben aufgetragen.

Das Brennen des Porzellans. Um es vor der direkten Einwirkung des Feuers, vor den pyrochemischen Einflüssen der Rauchgase zu schützen, geschieht der Garbrand in Kapseln oder Kassetten, die aus Schamottesteinen hergestellt worden sind. Als Öfen dienen solche mit ununterbrochenem Betrieb, von welchen Hoffmanns Ringofen und Mendheims Gaskammerofen besonders hervorzuheben sind.

Der pyrochemische Prozeß, welcher sich zwischen Segerkegel 15—20, etwa 1400—1500°, abspielt, ist einer genauen, wissenschaftlichen Durchforschung noch nicht unterzogen worden, so daß Einzelheiten über den Verlauf dieser Reaktionen nicht bekannt sind. Eine Schwierigkeit, die sich auch bei der Untersuchung des Brennprozesses des Portlandzements geltend macht, liegt darin, daß nur einzelne Bestandteile des angewendeten Gemisches den Schmelzpunkt erreichen, während der größere Teil in dem gesinterten, in dem Übergangszustande zwischen fest und flüssig bleibt. Von den Bestandteilen des Rohmaterials hat den niedrigsten Schmelzpunkt der Feldspat, nämlich bei Segerkegel 10, etwa entsprechend einer Temperatur von 1330°; während er also in den flüssigen Zustand übergeht, ist die eigentliche Tonsubstanz, das basische Aluminiumsilicat, bei dieser Temperatur noch unschmelzbar und nicht einmal sinterungsfähig. Da nun die sauren Aluminiumsilicate einen niedrigeren Sinterungs- und Schmelzpunkt aufweisen als die basischen, so müssen sie durch die anderen Bestandteile, den Feldspat und Quarz, in jene übergeführt werden, um bei der Brenntemperatur wenigstens zu sintern. Das schließliche Produkt ist demnach kein homogener Stoff, sondern ein Gemisch von chemischen Verbindungen, von Silicaten, von denen die einen geschmolzen, die anderen nur zusammengesintert sind. Die durch-

scheinende Eigenschaft des Porzellans wird aber dadurch hervorgerufen, daß zwischen der undurchsichtigen Masse der Aluminiumsilicate, des Kaolins, die glasartige, durchsichtige Masse des Feldspats sich in feinster Verteilung befindet.

Als Hilfsmittel zur Erforschung des pyrochemischen Prozesses dienen bisher die Segerschen Schmelzkegel für die pyrometrische Messung, ferner die Zugproben, kleine glasierte Streifen von Porzellanmasse, an deren Aussehen der Gang des Brandes, die fortschreitenden pyrochemischen Reaktionen verfolgt werden können, und die Bunte-Segersche Bürette[50]), mit welcher man binnen kurzer Zeit den Gehalt der Rauchgase an Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und freiem Sauerstoff bestimmen kann.

Das Einbrennen der Schmelzfarben geschieht dann in Muffeln (Muffelfarben); die Farben sind Blei-Borsäuresilicate mit niederem Schmelzpunkt, vermischt mit Metalloxyden als farbgebenden Bestandteilen; doch ist die Anzahl der hierzu verwendbaren wegen der Höhe der Temperatur und der reduzierenden Wirkung der Ofengase nur eine beschränkte. Benutzt werden die Oxyde von Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, U, Sb, Ir, Pt, ferner die Chromate des Pb, Ba und Fe, endlich Chlorsilber und eine Lösung von Stanni-Stannochlorid und Goldchlorid (Cassiusscher Goldpurpur). Die verschiedenen Farbtönungen werden durch folgende Zusätze hervorgerufen: schwarze Färbung durch Zusatz von Manganoxyd, Kupferoxyd und Kobaltoxyd oder Eisenoxyd; blaue Färbungen, vom Türkisblau bis zum Indigoblau durch Beimengung von Kobaltoxyd, dem je nach der zu erreichenden Farbvertiefung Zinkoxyd oder Mangansuperoxyd beigefügt werden; grüne Farben durch Chromoxyd und Kupferoxyd, blaugrüne Töne durch Zusatz von Kobalt; für gelbe Färbungen steht eine ganze Reihe von Verbindungen zur Verfügung: antimonsaures Bleioxyd, Uranoxyd, Blei- und Bariumchromat. Die Nuancen des Orange und des Gelbbraun werden durch Zusatz von Eisenoxyd und Nickeloxydul bewirkt; Kastanienbraun durch Beimengung von Eisenoxydhydrat mit Zinkoxyd; rote Farben werden in ihren verschiedenen Abstufungen vom Ziegel- bis zum Korallenrot mit basisch chromsaurem Bleioxyd und Eisenoxyd hergestellt; endlich die purpurroten bis violetten Farbtöne durch den Cassiusschen Goldpurpur, dem zur Erreichung der Farbvertiefung Chlorsilber (Karminfärbung) und Kobaltoxyd (Violettfärbung) beigefügt werden. Es ist auch die Möglichkeit vorhanden, durch pyrochemische Vorgänge noch Farbänderungen hervorzubringen und so alle Nuancen der Farbenskala zu erzeugen.

Physikalisch-chemische Eigenschaften des Porzellans. Härte des Kaolins = 1. Spez. Gew. des Porzellans von Berlin 2,29; von China 2,38; von Meißen 2,49; Sèvres 2,24. Gehalt an Feldspat vermindert die Dichte des Porzellans. Kubischer Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$ des Porzellans von Bayeux von 20^0—790^0 0,030124, von 1000^0—140^0, 0,030165, bei ca. 1500^0 0,030206, des Porzellans von Meißen von 0^0—100^0 0,300806, bis ca. 1400^0 0,030107[51]). L. Holborn und E. Grüneisen[52]) haben ebenfalls die Ausdehnung des Porzellans bei höherer Temperatur gemessen. Die Ausdehnung λ für die Längeneinheit am Berliner Porzellan beträgt zwischen 0—625^0 bei einem Stabe mit kreisförmigem Querschnitt und 6,5 mm Durchmesser: $\lambda = \{3027\,t + 1{,}177\,t^2\} \cdot 10^{-9}$, bei einem Stabe mit rechtwinkligem Querschnitt (5,5 $\times$ 6,5 mm) $\lambda' = \{3188\,t + 0{,}936\,t^2\} \cdot 10^{-9}$. Bei ca. 700^0 wird die Ausdehnung kleiner und nimmt über 800^0 wieder rascher als vorher zu. Die bleibenden Änderungen, die ein solcher Stab erfährt, sind sehr verschieden. Bei schneller Abkühlung nach Erhitzen auf 1000^0 tritt eine Ver-

längerung, auf 750° eine Verkürzung auf. Bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen sind solche Änderungen nicht mehr zu konstatieren. Auch Erhitzen auf 500° bringt anscheinend keine sichtbare Veränderung hervor.

Nach G. Vogt[53]) zeigen Porzellanmassen mit wenig Kaolin, etwa 35 bis 40 Proz., bei erhöhter Brenntemperatur eine Verminderung der Ausdehnbarkeit; beim Brennen bis auf 1300° hat diese Masse die technisch brauchbarsten Eigenschaften, die sie aber bei höherer Temperatur unter Verminderung des Ausdehnungskoeffizienten wieder verliert. Die Zusammensetzung der Porzellanrohmassen und die Höhe der geeigneten Brenntemperatur stehen miteinander in wichtiger Beziehung.

Die spezifische Wärme des Porzellans ist etwa = 0,17; die relative Wärmeleitungsfähigkeit (Hg = 100) etwa = 0,045. Der spezifische elektrische Leitungswiderstand bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit der Luft ist bis zu $200 \cdot 10^{10}$ Megohm. Wie alle Silicate wird auch das Porzellan im geglühten Zustand besser leitend. Über die Ursachen dieses Vorgangs ist noch nichts Näheres bekannt. Für die Dielektrizitätskonstante des Porzellans, früher zu 4,38 bestimmt, haben sich etwas höhere Werte ergeben: 4,65; 4,55; 4,94; 4,80. Der Wert 4,55 scheint der wahrscheinlichste.[54])

b) Steinzeug. Die andere Gattung der dichten Tonwaren bildet das Steinzeug. Als Rohmaterial dient plastischer, ziemlich feuerfester Ton, dessen Schmelzpunkt schon oberhalb des Segerkegels 26, etwa bei 1650° ist, wenn auch häufig ein weiter Abstand des Sinterungspunktes, der schon bei Segerkegel 4, etwa 770°, liegt, vom Schmelzpunkt vorkommt. Die Brenntemperatur ist niedriger als beim Porzellan. Die Färbung hängt von der oxydierenden oder reduzierenden Beschaffenheit der Flamme ab; infolge Bildung von Ferrosilicat wird es im oxydierenden Feuer meistens gelb, im reduzierenden grau. Die Glasuren des Steinzeugs werden meistens durch Kochsalz bewirkt, das in den Brennraum gebracht wird. Bei Anwesenheit von Wasserdampf findet nach erfolgter Verdampfung des Natriumchlorids hydrolytische Dissoziation in Chlorwasserstoff und · Natronhydroxyd statt, das nunmehr mit der Kieselsäure des Scherbens sich zu einem die Glasur bildenden Natronsilicat vereinigt.

2. Zu der Gattung der porösen Tonwaren gehören Steingut (Fayence) und Majolika, ferner die gewöhnlichen Töpferwaren, welche sich wiederum in feuerfeste Steine und Mauerziegel gliedern. Eine neue keramische Masse wird von M. Buchner[55]) hergestellt, indem der gewöhnlichen Steinzeugmasse (beim Thermitverfahren abfallender) Korund, nahezu reines Aluminiumoxyd, beigemischt wird. Das gebrannte Produkt ist säurefest und selbst gegen starken Temperaturwechsel sehr widerstandsfähig. Diese keramische Masse hat die Zusammensetzung: $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O + Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\,SiO_2 + SiO_2$ und besteht aus Koalin, Feldspat, Quarz. Ferner hat F. Garros[56]) eine porzellanartige Masse aus Asbest hergestellt, die sich besonders zum Filtrieren von bakterienhaltigem Wasser eignen soll.

In neuester Zeit hat man damit begonnen, die Talke, deren Plastizitätsgrad aber vorher erhöht werden muß, in der Tonindustrie zu verwenden.

a) Steingut (feine Fayence von Faënza in Mittelitalien). Das Rohmaterial des Steinguts sind im wesentlichen sehr plastische Tone mit fein gemahlenem Feuerstein oder Quarz; ihre analytisch ermittelte Zusammensetzung ist beispielsweise die folgende:

a) Chemische Analyse:

	Steingutton von Obeyahna[57]	von Löthein[58]
Kieselsäure	83,78	79,58
Tonerde	10,75	13,51
Eisenoxyd	0,55	0,56
Kalk	—	—
Magnesia	0,64	0,32
Alkalien	0,54	0,43
Glühverlust	3,94	5,40
	100,20	99,80

b) Rationelle Analyse.

Tonsubstanz	30,55	35,40
Quarz	66,61	62,84
Feldspat	2,84	1,76
	100,00	100,00

Der Tongehalt kann zwischen 35 bis 65 Proz., der Quarzgehalt zwischen 35 bis 60 Proz. schwanken. Die geformten Stücke des Steinguts werden zunächst bei relativ niederer Temperatur, bei Segerkegel 5 bis 10, etwa 800 bis 950°, in einem besonderen Sprühofen oder auch im Wendheimschen Gasofen erhitzt, versprüht, während das Brennen mit den Glasuren bei Silber- (ca. 1000°) oder Gold- (ca. 1064°) Schmelztemperatur erfolgt, woran sich bei noch höherer Temperatur das Garbrennen anschließt. Die Steingutglasuren bestehen meist aus Blei-Alkalisilicaten. Die bekannten Tonpfeifen, die auch zu der Reihe der Steingute zu zählen sind, werden aus sogen. Pfeifenton, einer Masse von großer Bildsamkeit, angefertigt und in unglasiertem Zustande scharf gebrannt; sie sind von weißer oder rotbrauner natürlicher Farbe und porös.

b) Majolika (gemeine Fayence). Zum Unterschiede von den bisher besprochenen Tonwarenfabrikaten werden die Majoliken aus stark kalkhaltigem Rohmaterial hergestellt; es besteht aus kalkhaltigem Diluvialton, dem noch Kalk in Form von Kreide hinzugesetzt wird, und enthält 25—40 Proz. $CaCO_3$. Die Zusammensetzung solcher Majolikamassen[59]) ist z. B. die folgende:

Unglasierte Geschirre:

Kieselsäure	46,04	49,07
Tonerde	18,45	16,19
Eisenoxyd	3,04	2,82
Calciumoxyd	17,64	18,01
Glühverlust	13,96	13,09
Magnesia	0,87	0,82
	100,00	100,00

Die Brenntemperatur der Majoliken ist eine bei weitem niedrigere als die bei der Herstellung der übrigen Tonwaren; das Verglühen vollzieht sich etwa bei 1000°; nach dem Auftragen der Glasur erfolgt der Garbrand bei nicht viel höherer Temperatur.

Die Glasuren der Majoliken werden durch Zusatz von Zinndioxyd vollständig undurchsichtig gemacht, das sich in sehr feiner Verteilung in den Glasuren befinden muß. Zur Erreichung dieses Zweckes wird die Löslichkeit

des Bleisilicats, welches die eigentliche Glasur darstellt, für Zinndioxyd durch Erhitzen gesteigert; da die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur gering ist, so scheidet sich beim Abkühlen der größte Teil des Zinndioxyds in festem, aber sehr fein verteiltem Zustande aus.

Auf porösen Tonzellen, Terrakottawaren, Ziegeln zeigen sich oft, wenn sie benetzt und an der Luft wieder getrocknet waren, grüne bis grüngelbe Beschläge, die nicht von Mikroorganismen herrühren. Nach den Untersuchungen von Meldrum[60]) bestehen sie aus Alkalisulfat, Calciumsulfat, Tonerde, Eisenoxyd und einer organischen Substanz, vielleicht dem Eisensalz einer organischen Säure. Meldrum ist der Ansicht, daß die organische Substanz schon vor dem Brennen in dem Ton war. Es wäre das allerdings sehr merkwürdig.

c) Töpferwaren. Das Charakteristische des Tonrohmaterials, aus welchem die gewöhnlichen Töpferwaren hergestellt werden, ist der Gehalt an Eisenoxyd, dem sie die gelb- bis rötlich-braune Farbe verdanken. Schwarze Farbe von Töpferwaren rührt von einer Imprägnierung mit Kohlenstoff her. Ferner unterscheiden sie sich bezüglich ihrer Herstellungsart von den anderen Tonwaren dadurch, daß sie nur einmal gebrannt werden, und sogleich mit aufgetragener Glasur. Das Verglühen fällt hierbei weg. Auch werden sie ohne weiteren Schutz, ohne die Umhüllung der Kapseln der Brenntemperatur ausgesetzt; dieselbe ist weit niedriger als bei den übrigen Tonen. Im Gegensatz zur Weißtöpferei verarbeitet die Brauntöpferei Tone von größerer Feuerbeständigkeit; unglasierte Fabrikate der letzteren sind die gewöhnlichen Blumentöpfe.

Die Einteilung der Ziegel erfolgt nach ihrem Verhalten gegen das Klima und gegen hohe Temperaturen. Man unterscheidet demnach Ziegel, welche feuerbeständig (feuerfeste Ziegel) und solche, die nur wetterbeständig sind (Mauerziegel). In den Begriff der Feuerfestigkeit sind außer der Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur und plötzlich eintretende Temperaturdifferenzen noch einige andere Eigenschaften, wie indifferentes Verhalten gegen phosphorsaure, schwefelsaure, kohlensaure Alkalien, ferner gegen gesinterte und geschmolzene metallische und glasartige Stoffe bei hoher Temperatur mit hineinbezogen. Solche Eigenschaften stehen sowohl mit der chemischen wie der physikalischen Zusammensetzung der Steine im Zusammenhang. Da offenbar eine größere Dichte ein Eindringen zerstörender Stoffe hemmt, so würden sich zur Herstellung feuerfester Ziegeln ganz besonders sehr plastische Tone eignen, weil sie sich beim Trocknen und Brennen zu einer fest geschlossenen, dichten Masse zusammenziehen. Indessen ist mit einem hohen Grade von Plastizität auch starke Schwindung verbunden, so daß leicht Risse und Sprünge in den Ziegeln entstehen. Um diesem Übelstand abzuhelfen, fügt man Schamotte (eigentlich Charmotte von scarmare mager werden), d. h. bei möglichst hoher Temperatur gebrannten und zerkleinerten (Schamottekörner) oder gefeinten (Schamottemehl) Ton als Magerungsmittel hinzu. Auch grober, scharfkantiger Quarz kann als solcher mit gutem Erfolge verwendet werden. Durch diese Zusätze wird größte Dichtigkeit der Steine ohne allzu große Schwindung erreicht. Es ist klar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Berührung mit Säure, Alkalien oder diese enthaltenden Feuergasen mit den Schamottesteinen eine um so kleinere sein muß, je größer ihre Dichte ist, da ja allgemein mit zunehmender Feinung auch die Reaktionsfähigkeit wächst. Aber auch ein rein chemisches Moment

ist bei der Beurteilung des Grades der Feuerfestigkeit von Schamottesteinen in Betracht zu ziehen, welches sich aber nicht verallgemeinern läßt, sondern für jeden speziellen Fall einer Prüfung unterzogen werden muß. Die Intensität der Wirkung zerstörender Agenzien wird sich nämlich sowohl nach der Zusammensetzung der Feuergase als auch nach der der verwendeten Schamottesteine richten; so können Schamottesteine von stark basischem, tonerdereichem Gehalt unter bestimmten Bedingungen eine größere Widerstandsfähigkeit als solche mit hohem Kieselsäuregehalt besitzen.

Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen werden als Rohmaterial Schiefertone von hohem Schmelzpunkt in Verbindung mit sehr plastischen Tonen benutzt. Die Zusammensetzung des Rohmaterials ist die folgende:

	Tonschiefer von Saarau[63])	Schiefer von Garnkirk[62])	Hafenton von Grünstadt[63])
Kieselsäure	43,84	44,26	47,33
Tonerde	36,30	35,98	35,05
Eisenoxyd	0,46	1,00	2,30
Calciumoxyd	0,19	0,42	0,16
Magnesia	0,19	0,85	1,11
Alkalien	0,42	1,60	3,18
Glühverlust	17,78	14,99	10,51
	99,18	99,10	99,64

Die Brenntemperatur der Schamottesteine liegt zwischen Segerkegel 10 und 20, Temperaturen von etwa 1330° bis 1520° entsprechend.

Einen noch höheren Grad von sog. Säurefestigkeit besitzen die Dinassteine[64]) (Dinas bricks), die fast ausschließlich aus Siliciumdioxyd, (94 bis 98 Proz.) und etwas Tonerde, Kalk und Eisenoxyd bestehen. Von allen Tonerzeugnissen haben sie die größte Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, während basische Stoffe leicht auf sie einwirken. Zum Unterschied von den im Feuer schwindenden tonreichen Steinen dehnen sie sich im Feuer beträchtlich aus. Auch hohe Wärmegrade können sie ertragen.

Während aber die Dinassteine gegen plötzlichen Temperaturwechsel sehr empfindlich sind, zeichnen sich die aus Graphit und Ton hergestellten Produkte (Schmelztiegel) dadurch aus, daß sie bei schnellen Temperaturschwankungen unverändert bleiben. Die sog. hessischen Tiegel werden aus Ton und Sand hergestellt, sind aber von geringerer Feuerbeständigkeit als die Graphittiegel.

Damit ist so ziemlich die Grenze der Feuerfestigkeit der Ton enthaltenden Steine erreicht; sie liegt etwa bei 1830°, dem Schmelzpunkt des reinen Kaolins.

Mauerziegel. Die Mauerziegel müssen zwei Eigenschaften besitzen, die einigermaßen im Gegensatz zueinander stehen; sie sollen möglichst hohe Wetterbeständigkeit, aber zugleich große Porosität, besitzen. Letztere ist notwendig, damit der Kalkmörtel zur Verfestigung des Mauergefüges von den Steinen aufgesaugt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß durch die Adhäsionsenergie zwischen Mörtel und Steinen der allmähliche Versteinerungsprozeß unterstützt wird. Man hilft sich damit, daß man scharf gebrannte, daher weniger poröse, dichtere Verblendklinker, die infolge ihrer Herstellungsart wetterbeständig sind, mit poröseren Hintermauerungssteinen kombiniert.

Das Rohmaterial der Mauerziegeln bilden Alluvialtone mit stärkerem

oder geringerem Kalkgehalt. Der Maximalgehalt an $CaCO_3$ dürfte 25 Proz. betragen. Solche Tone[66]) haben etwa die folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kieselsäure	47,86	56,33
Tonerde	11,90	22,37
Eisenoxyd	5,18	7,64
Calciumoxyd	14,96	1,46
Magnesia	1,71	1,86
Alkalien	3,66	2,22
Glühverlust	15,08	8,10
	100,35	99,98

Auch bei der Verarbeitung des Tones zu Mauerziegeln schiebt sich zwischen die Förderung und die weitere Behandlung, den Schlämm-, Knet- und Formprozeß, eine Lagerung der Tonmassen ein, welche je nach der Jahreszeit als „Auswintern“ oder „Aussommern“ bezeichnet wird und in beiden Fällen zum gleichen Resultat führen soll; es findet eine Auflockerung des Tones infolge der stattfindenden mechanischen und chemischen Prozesse statt. Die mechanische Wirkung, vornehmlich beim Auswintern bemerkbar, beruht auf dem Gefrieren der eingeschlossenen Wasserteilchen, ferner auf der Volumenvergrößerung, hervorgerufen durch Kristallisation gelöster Salze, wie des Gipses usw. Die chemischen Prozesse bestehen einmal in der Oxydation sauerstoffärmerer und -aufnahmefähiger Stoffe, wie der Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen, des Schwefeleisens zu Ferrosulfat; ferner in Umsetzungen, wie die des Ferrosulfats mit dem Kalkstein zu Gips und Eisencarbonat. Da diese Reaktionen zwischen Stoffen verlaufen, von denen einige im festen Aggregatzustande sind, so wird der Betrag ihrer Geschwindigkeiten ein geringer sein müssen; tatsächlich bedarf auch das Lagern mehrerer Monate. Bei dem Aussommern kommt hinzu, daß nicht nur die Tonmassen vollständig ausgetrocknet werden, sondern daß auch die oben erwähnten Reaktionen durch die chemischen Wirkungen des Lichtes, der Sonnenstrahlen, gefördert werden.

Nach dem Trocknen der Mauersteine an der Luft oder in erwärmten, zu diesem besonderen Zwecke konstruierten Trockeneinrichtungen erfolgt das Brennen im Ringofen von Hoffmann oder im Gaskammerofen von Mendheim.[67])

Die Brenntemperatur der Mauerziegeln ist ziemlich niedrig und richtet sich nach ihrer Zusammensetzung. Produkte aus kalkreicheren Tonen werden einer Temperatur, die den Schmelzpunkten der Segerkegel 09 bis 07, etwa 970° bis 1010°, entspricht, ausgesetzt, kalkärmere Tone bei Segerkegel 05 bis 03, ca. 1050 bis 1090°, gebrannt. Die Maximaltemperatur dürfte etwa bei Segerkegel 7, 1270°, liegen. Ein Unterscheidungsmerkmal zwischen kalkreicheren und -ärmeren Tonen ist, daß bei ersteren Sinterungspunkt und Schmelzpunkt ziemlich zusammentreffen, während bei lezteren beide Punkte meist um mehrere Hundert Grad voneinander entfernt liegen, so daß bei ihnen der Brennprozeß leichter zu handhaben ist.

Ein interessantes Kapitel, das noch wenig eingehender wissenschaftlicher Untersuchung unterzogen worden ist, bildet die durch die pyrochemischen Reaktionen hervorgerufene Brennfarbe. Im wesentlichen sind es drei Faktoren, die dabei Berücksichtigung finden müssen: die chemische Zusammensetzung der Ziegeln, die Höhe und Dauer der Brenntemperatur und die Beschaffenheit der Feuergase. Denn bei fast allen gebrannten Produkten, Kalk,

Gips, Portlandzement, Porzellan in seinen verschiedenen Nuancen muß ein weitgehender, oft schädlicher Einfluß der Feuergase auf das Brenngut konstatiert werden, der bisher noch nicht vollständig eliminiert werden konnte.

Die Grundlage zur rotbraunen Farbe gibt der Gehalt an Eisenoxyd; aber die verschiedenen Schattierungen dieser Farbe hängen noch von anderen Umständen ab. Bei hohem Gehalt an Tonerde wie an Kalkstein tritt eine Verblassung der rotbraunen Farbe ein; ist der Kalkgehalt sehr groß, so wird die rotbraune Färbung durch eine gelbgrüne ersetzt, vorausgesetzt, daß die Temperatur hoch ist und daß die Feuergase reduzierend wirken. Das in den Rauchgasen enthaltene Schwefeldioxyd bewirkt die Bildung von schwefelsauren Salzen, die eine Verfärbung nach Weiß zur Folge hat; doch können sie durch stark reduzierendes Feuer wieder zersetzt werden. Auch kann die Höhe der erreichten Brenntemperatur den Gang der pyrochemischen Reaktionen beeinflussen.

Ein Haupterfordernis bei den Mauerziegeln ist, daß sie große Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse jeglicher Art besitzen (Wetter- und Frostbeständigkeit). Diese Eigenschaft hängt nicht nur von ihrer Zusammensetzung, sondern auch von der Höhe der Brenntemperatur ab. Ziegel, welche über 25 Proz. an Kalkstein enthalten, sind kaum wetterbeständig. Ist ferner noch freies Calciumoxyd, wenn auch nur in geringer Menge, in ihnen vorhanden, so erfolgt infolge des Übergangs in Calciumhydroxyd durch die Feuchtigkeit der Luft und der damit verbundenen Volumenvergrößerung Sprengung der Steine.

Ein charakteristischer und schädlicher Vorgang muß hier noch Erwähnung finden: das sog. „Ausblühen" oder „Auswittern". Befinden sich wasserlösliche Salze irgendwelcher Art in den Steinen, so diffundieren sie nach ihrer Lösung durch die Luftfeuchtigkeit an die Oberfläche; bemerkenswert ist, daß auch die geringsten Mengen solcher Beimengungen, wenn auch oft erst nach längerer Zeit, daselbst bemerkbar werden. So rühren weiße Ausschläge von schwefelsauren Salzen des Na, Ca, Mg oder auch von Natriumchlorid und Natronbicarbonat, gelblich-grüne von vanadinsauren oder molybdänsauren Salzen her.

---

1) C. Bischof, Die feuerfesten Tone 1876.
2) C. Bischof, l. c.
3) H. Ost, Lehrbuch der technischen Chemie.
4) Tonindustriezeitung **57**, 922, 1903.
5) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 451, 1904.
6) Jahresber. über Neuerungen u. Erfahrungen in der Tonwaren- und Kalkindustrie. 1880—81.
7) Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten. Inauguraldiss. München 1902.
8) Baumaterialienkunde **9**, 124, 1904.
9) Notizblatt **9**, 167.
10) Tonindustriezeitung **57**, 922, 1903.
11) ibidem 201, 1890.
12) P. Rohland, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 158, 1902, **41**, 325, 1904. Sprechsaal **37** N. 16–17, 1904, **37** N. 49–51, 1904, **38** N. 16–19, 1905, N. 38—39, 1905, N. 43, 1905, **39** No. 4, 1906, ferner E. Weber, Sprechsaal **38**, 123, 1905.
12a) F. Förster, Chem. Ind. **28**, 24. 1905.
13) Tonindustriezeitung **15**, 813, 1891.
14) Untersuchungen des Tonindustrielaboratoriums Prof. Dr. Seger u. E. Cramer 1903; Chem. Ind. **26**, 512, 1903; Sprechsaal **36**, 47, 1903.
15) Untersuchungen des Tonindustrielaboratoriums Prof. Dr. Seger u. E. Cramer, Berlin N.

16) O. Mühlhäuser, Ztschr. angew. Chem. **16**, 1107, 1903.
17) C. Bischof, l. c.
18) Notizblatt **9**, 167, 1873.
19) Ann. Soc. géol. Belg. **28**, 117, 1901.
20) Pflügers Archiv **3**, 332, 1870.
21) Chem. Ind. **26**, 512, 1903.
22) Notizblatt **9**, 339, 1873.
23) ibidem. **10**, 131, 1874.
24) Untersuchungen über die Feuerschwindung. Inaug.-Diss. Gött. 1903; Z. phys. Chem. **52** (1905), 327.
24a) Al. Brogniart, Traité des arts ceramiques on des poteries. Paris 1844.
25) Ztschr. phys. Chem. I, 396, 1887.
26) Mitt. Techn. Vers. St. Berlin **20**, 336, 1903.
27) H. Segers gesammelte Schriften 427.
28) Tonindustriezeitung **7**, 243, 1883.
29) Rev. gén. d. Chim. Z. 271, 1904, Sèvres.
30) C. Bischof, Die feuerfesten Tone.
31) Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 719, 1901.
32) Physik. Ztschr. **5**, 11, 1903.
33) P. Rohland, Z. f. Elektroch. **11** (1905), 455.
33a) Compt. rend. **129**, 387, 1898.
34) Ilias Buch **18**, 560.
35) Fasterängler u. Löschke, Mykenische Vasen, Berlin 1887.
35a) A. Sabek, Chem. Ind. **25**, 90, 1902.
36) Dr. M. Störmer, Untersuchungsmethoden der Tonrohmaterialien. 1902.
37) Segers Gesammelte Schriften S. 424.
38) Chem. Ztg. **27**, 433, 1994.
39) Seger's gesammelte Schriften.
40) A. Terreil, Compt. rend. **114**, 983, 1892.
41) W. H. Seamon, Chem. Centralblatt 1890, I.
42) Graham, Otto, Band II.
43) Tonindustrieztg. **15**, 34, 1891.
44) Mitteilungen aus dem Tonindustrielab. Cramer u. Seger. Berlin NW.
45) H. Hecht, Tonindustrieztg. **15**, 361, 1891.
46) Tonindustrieztg. **15**, 813, 1891.
47) ibidem **4**, 1819, 1880.
48) Sprechsaal **24**, 430, 1891.
49) Tonindustrieztg. **14**, 671, 1890.
50) ibidem **2**, 211, 1878.
51) Tabellen, Landolt-Börnstein.
52) Ann. d. Physik [4], **6**, 136, 1901.
53) Rev. gén. d. Chim. **7**, 272, 1904.
54) R. M. Friese, Das Porzellan als Isolier- u. Konstruktionsmittel in der Elektrotechnik, 1904.
55) Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 985, 1904.
56) Compt. rend. **114**, 864, 1892.
57) Tonindustrieztg. **15**, 336, 1891.
58) ibidem **15**, 359, 1891.
59) Kerl, Handb. d. Tonwarenindustrie 566, 1879.
60) Chem. News **78**, 777, 1899.
61—63) C. Bischof, l. c.
64) H. Hecht, Dammers Handbuch der Technologie. I.
66) Seger's gesammelte Schriften.
67) Heusinger u. Waldegg, Die Ziegel- und Röhrenbrennerei 1892.

Ultramarin.

Das Ultramarin teilt mit dem Portlandzement insofern das gleiche Schicksal, als trotz langjähriger technischer Herstellung und Verwendung und trotz zahlreicher analytischer Untersuchungen seine „Konstitution" noch immer nicht aufgeklärt werden konnte. Andererseits hat es aber tatsächlich mit den hydraulischen Bindemitteln, besonders mit dem Portlandzement einige Eigenschaften gemeinsam. Es scheint eine engere Beziehung zwischen diesen beiden Stoffgattungen zu bestehen als man bisher annahm, so daß mit der Lösung des einen anorganischen Problems auch die des zweiten gefunden sein dürfte. Allerdings ist es um so auffallender, daß die Konstitution des Ultramarins noch nicht ermittelt werden konnte, als hier nach den Ansichten der verschiedenen Forscher wahrscheinlich nur eine Verbindung, möglicherweise eine kleinere Anzahl in Betracht kommt, während bei hydraulischen Stoffen eine Komplikation dadurch hervorgerufen wird, daß eine ganze Reihe von Verbindungen ihre charakteristischen Eigenschaften herstellt. Auch das hat das Ultramarin mit den hydraulischen Stoffen gemeinsam, daß es eine in der Natur vorkommende wie eine künstliche Modifikation gibt, die sich nur in wenigen Punkten unterscheiden.

a) Natürliche und künstliche Modifikation des Ultramarins. Die in der Natur vorkommende Modifikation des Ultramarins ist ein Bestandteil des Lasursteins und einiger anderer ziemlich seltener Mineralien, z. B. des Hauyn und Sodalith. Aus dem Lasurstein wird das Ultramarin auf mechanischem Wege durch Schlämmen und Pulverisieren gewonnen. Die Zusammensetzung des natürlichen Farbstoffes ist die folgende.[1])

SiO_2	35,8 Proz.
Al_2O_3	34,8 „
Na_2O	23,2 „
S	3,1 „
$CaCO_3$	3,1 „
	100,0 Proz.

Der Analyse nach würde es als ein Doppelsilicat, ein Tonerdenatriumsilicat, mit nicht unbedeutendem Gehalt an Natriumsulfiden anzusehen sein. Es lag nahe, die Farbwirkung dem Vorhandensein an Sulfiden im Farbstoff zuzuschreiben, und die Entstehung des natürlichen Ultramarins durch Einwirkung von Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff auf eine der Feldspatarten zu erklären. Tatsächlich erhält der farblose Nosean die ultramarine Farbe, wenn er in einer Schwefelatmosphäre erhitzt wird.[2])

b) Geschichte. Goethe[3]) hat zuerst, als er auf seiner italienischen Reise

in Palermo in den Kalköfen blaue Glasflüsse beobachtete, auf die Möglichkeit einer künstlichen Darstellung dieses blendenden Farbstoffes hingewiesen. In diesen Kalköfen findet sich nach dem Brande eine Art Glasfluß, welcher von der hellsten blauen Farbe zur dunkelsten, ja zur schwärzesten übergeht. Diese Klumpen werden, wie anderes Gestein, in dünne Tafeln geschnitten, nach der Höhe ihrer Farbe und Reinheit geschätzt und anstatt Lapis lazuli beim Furnieren von Altären, Grabmälern und anderen kirchlichen Verzierungen mit Glück angewendet.

Voraussichtlich haben die sizilianischen Kalkbrenner tonhaltigen Marmor in einer Schwefelatmosphäre gebrannt. Später wurde von Clément und Désormes in alten Schmelzöfen von Soda oder Glaubersalz die Bildung eines blauen Stoffes beobachtet, dessen Zusammensetzung mit der des natürlichen Ultramarins identifiziert werden konnte. 1828 gelang es Gmelin zuerst, vielleicht aber auch Guimet, auf künstlichem Wege Ultramarin herzustellen. Der Weg, den er dabei einschlug, war der folgende: er ging nicht von Stoffen im festen Aggregatzustande aus, die durch Temperatursteigerung erst reaktionsfähig gemacht werden müssen, sondern von gelösten Stoffen. Kieselsäure wurde mit Natriumhydroxyd neutralisiert, und mit Aluminiumhydroxyd vermischt; dann wurde das Wasser verdampft, das Gemisch mit Schwefel versetzt, in eine Schmelze von Soda mit Schwefel eingetragen und stark geglüht.

Die erste fabrikmäßige Darstellung von Ultramarin geschah durch Köttig[4]) 1829 in der Porzellanmanufaktur zu Meißen, der es unabhängig von Gmelin zufällig neu entdeckt hatte.

c) Darstellung. Die Rohstoffe der Ultramarinfabrikation sind Soda von 80—99 Proz., Glaubersalz in möglichst fein zerteiltem Zustand, geschlämmte, kalkfreie Tone und Schwefel. Als Reduktionsmittel dienen Holzkohle, Braunkohlenpech, Teerrückstände. Ferner werden kieselreiche Pflanzenkohle, insbesondere Reishülsenkohle, Kohle von Schachtelhalmen[4a]), auch Weizenkleie, die nur wenig Asche hinterläßt und daher zur Gewinnung guter Qualität beiträgt[4b]), verwendet.

Geeignete Mischungen stellte man zunächst auf der Basis der analytischen Ergebnisse des natürlichen Ultramarins zusammen; später fand man Beziehungen zwischen der Farbnuance und dem Gehalt an den verschiedenen Bestandteilen, die hierzu benutzt werden konnten; so entspricht dem steigenden Gehalt an SiO_2 eine Farbabschwächung, dem größeren Gehalt an Konstitutionswasser eine Farbverstärkung. Bei nicht genügender Reduktion oder durch Oxydation entstehen Farbänderungen, die sich vom Rot und Gelblich-grün bis zum Weiß erstrecken.

Staß gab folgende Mischung an: Kaolin 100, calcinierte Soda 60, Schwefel 50, Glaubersalz 40, Kohle 22 Teile. Jordan[4c]) gibt folgende Mischung an: auf 100 T. Ton bei dem Sodaverfahren Harz 14, Soda 70, Schwefel 80; bei dem Sulfatverfahren Harz 25—30, Sulfat 105—130, bei dem kombinierten Verfahren: Harz 10—12, Soda 100, Schwefel 60, Sulfat 105—130 T.

Für das Eintreten der pyrochemischen Reaktionen sind außer der Reinheit der Rohmaterialien ihre Feinung zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, die reduzierenden Eigenschaften der Feuergase und die Höhe und Dauer der Brenntemperatur maßgebend. Nach dem Mahlen in Kugelmühlen und der Vermischung der Rohmaterialien erfolgt das Brennen in verschlossenen Tiegeln oder Kapseln aus Schamottesteinen. Der Verlauf des pyrochemischen

Prozesses kann gasanalytisch durch Bestimmung von O und SO_2 verfolgt werden. Große Unsicherheit und Kompliziertheit des Brennprozesses ist hauptsächlich bei kiesel- und schwefelreichen Sodamischungen vorhanden, während tonerdereiche Sulfatmischungen sich leichter brennen lassen.[4d]) Im ersten Fall soll die Erhitzung eine sehr langsame sein, weil die sich bildenden Gase CO_2 und CO das mehr als 400fache Volumen der Mischung einnehmen und Zeit zur Entfernung brauchen. Störend wirkt bei zu niedriger Temperatur der Gehalt an Hydratwasser, das es erst bei 900°—1000° verliert. Trockenes CO_2 reagiert zwar nicht mit dem durch Reduktion entstandenen Natriumsulfid, dagegen bei Gegenwart von Wasserdampf unter Bildung von H_2S. Völlig wasserfreier Ton besitzt nicht die gewünschte Reaktionsfähigkeit, am besten wird Ton mit etwa 2 Proz. Hydratwasser verwendet. Die höchste Temperatur während des Brennprozesses dürfte etwa die der Gelbglühhitze sein. Da ein großer Gehalt an SiO_2 einen rötlichen Farbton hervorruft, so kann man zunächst durch Brennen in dicht verschlossenen Tiegeln eine mattgrüne Nuancierung hervorrufen, die durch Erhitzen bis zu 180° bei mäßigem Luftzutritt und etwas Wasserdampf in reines Blau übergeht.

Nach der Art der Zusammensetzung der Rohmaterialien und der Leitung des Brennprozesses können fast alle Töne der Farbenskala vom hellsten Rot bis zum tiefen Violett erzeugt werden.

Rotes Ultramarin bildet sich in den Muffelöfen an Stellen, die der Luft ausgesetzt sind und zugleich stark erhitzt werden; gelbes durch Oxydation bei dem Erhitzen in O oder in SO_3 auf 300—400°; violettes durch Überleiten von Chlor und Wasserdampf oder HCl oder Luft über erwärmtes Ultramarinblau. Ferner kann man das Natrium durch einige andere, einwertige Metalle, Ag, K, Li, und den Schwefel durch die ihm nahestehenden Elemente Se und Te substituieren. Auch mit diesen Substituenten können sämtliche Farbtöne erhalten werden. Die Hoffnung aber, mit Hilfe dieser Substitutionen, wie etwa bei organischen Verbindungen, die Konstitution des Ultramarins zu erkennen, hat sich als trügerisch erwiesen. Es hat den Anschein, als ob diese Substituenten zu der Farbe und der Farbänderung überhaupt in gar keiner Beziehung stehen.

d) Eigenschaften. Ultramarin ist oxydierenden Einflüssen bei gewöhnlicher Temperatur nicht zugänglich; vor anderen Farbstoffen, welche leicht durch Licht Veränderungen erleiden, ist es durch vollständige Lichtunempfindlichkeit ausgezeichnet. Alkalische Flüssigkeiten können es nicht zerstören, auch sonstige Lösungsmittel nicht; von konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig wird es nicht zerstört[4e]), dagegen weist es den Nachteil auf, daß es schon durch verdünnte Säuren und daher auch durch hydrolytisch gespaltene Salze, die ja in Lösung $H^{\cdot}$-Ionen enthalten, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entfärbt wird. Das gleiche wird durch Schmelzen mit KNO_3 oder $KClO_3$, ferner durch Einwirkung von Wasserstoff und anderen Reduktionsmitteln erreicht. Man hat daraus geschlossen, daß ein Sulfit der integrierende Bestandteil des Farbstoffes ist. Was seine Temperaturbeständigkeit anbetrifft, so kann es wohl eine gewisse Erhitzung aushalten, doch verschwindet die Farbe bei einer Temperatur, die nicht hoch über der Rotglut liegt.

e) Verwendung. Blaues Ultramarin wird in den Färbereien von Tonwaren, Tapeten, Papier, als Druckfarbe für gewebte Stoffe, als Waschblau, zum Bläuen des Zuckers, des Garns etc. angewendet.

Ultramarine als Malerfarben. Als Malerfarben sind sie sehr geschätzt; doch leiden sie an der sog. Ultramarinkrankheit.[4f]) In stärkeren Schichten nämlich angewendet, wird die Farbe manchmal im Laufe der Zeit blind und weißlich. Die Vermutung ist nicht unwahrscheinlich, daß die Kohlensäure im Verein mit der Feuchtigkeit der Luft diese teilweise Entfärbung hervorruft, besonders an Stellen, wo das Bindemittel infolge zu starken Auftragens Risse und Sprünge hervorgerufen hat und namentlich, wenn verfälschtes, d. h. mit Gips, Talk, Glyzerin, Sirup versetztes Ultramarin zur Anwendung gelangt ist.

An malerischer Wirkung steht das künstliche Ultramarin dem natürlichen nach; letzteres wirkt diskreter.

f) Konstitution. Obwohl sich eine ganz enorm große Schar von Autoren mit der Erforschung der Konstitution des Ultramarins befaßt hat, etwa von 1841 bis zur Jetztzeit, so ist doch das scheinbar undurchdringliche Geheimnis, das über den Ursachen der Farbbildung schwebt, bis jetzt noch nicht gelüftet worden. Das Ergebnis der zahlreichen Untersuchungen ist im wesentlichen ein negatives gewesen bis auf einige später zu erwähnende Punkte. Fast jeder der Autoren, welche sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigt haben, hat eine andere theoretische Begründung für die Farbbildung aufgestellt.

Die mit Hilfe der Analyse ermittelten Ergebnisse können über die Konstitution und die eventuelle Konstitutionsänderung bei der Farbbildung nichts aussagen. Auch die Frage hat noch nicht endgültig entschieden werden können, ob das Ultramarin als homogener Farbstoff angesehen werden muß, oder ob nur einer seiner Bestandteile die färbende Wirkung hervorbringt, doch ist letzteres wohl mit Sicherheit anzunehmen.

Die Hauptbestandteile des Ultramarins sind die Elemente Al, Na, Si, S und O. Durch Salzsäure kann es in zwei Stoffreihen zerlegt werden: unter Entweichen von H_2S gehen Natrium, Calcium sowie Aluminium und Kieselsäure zum Teil in Lösung, während als ungelöster Rückstand Schwefel, Kieselsäure und Aluminiumoxyd zurückbleiben. Von den in Salzsäure löslichen Bestandteilen bestimmt man Si als SiO_2, Al als Al_2O_3, Fe als Fe_2O_3, Ca als CaO, Na als Na_2O, im Rückstande S, SiO_2 und Al_2O_3. Ferner ist noch der als H_2S entweichende Schwefel und Wasser zu berücksichtigen, das als hydraulisches oder Konstitutionswasser aufgefaßt worden ist. Es erscheint so als zweifelloses Resultat, daß durch die Zerlegung mit Salzsäure zwei Stoffe deutlich erkannt werden können, nämlich ein oder mehrere Silicate und ein vielleicht die Farbe hervorrufendes Polysulfid. Indessen ist noch gar nicht einmal versucht worden, ob nicht durch Behandlung mit irgendeinem anderen Lösungs- oder Zerlegungsmittel eine andere Zersetzung des Ultramarins in zwei oder mehrere chemisch wohl charakterisierte Individuen herbeigeführt werden kann, die seinen Aufbau erklären können. Durch Digerieren mit Eisessig konnte der Farbträger des blauen Ultramarins allerdings auch nicht isoliert werden.[4e]) Aber die Möglichkeit der Isolation des Farbträgers, vielleicht mit einem anderen organischen Lösungsmittel, bleibt immerhin offen.

Wenn auch der Gang der Analyse bei allen Autoren annähernd der gleiche ist, so sind doch ihre Ergebnisse oft voneinander abweichend, und selbst wenn sie gut übereinstimmen, sind aus ihnen divergierende Schlüsse über die Konstitution gezogen worden.

Analysen des Ultramarins:

	blau	blau	blau	blau	grün	violett
SO_3 . . .	—[5])	4,68[6])	0,7[7])	—[8])	—[9])	—[10])
SiO_2 . . .	35,8	47,31	37,9	41,06	38,49	43,80
Al_2O_3 . .	34,8	22,00	25,9	26,08	33,15	23,85
CaO . .	3,1	1,55	—	—	—	
S	3,1	0,19	12,4	13,44	7,71	12,37
H_2O . .	—	12,21	2,9	—	—	—
Na_2O . .	23,2	12,06	18,7	19,52	21,33	17,23
Na . . .	—	—	4,3	—	—	—
K_2O . . .	—	—	—	—	0,50	—

Gmelins Vermutung über die Ursache der Farbbildung war, daß sie auf das Entstehen eines Sulfats und Polythionats des Natriums zurückzuführen sei. Sehr bald schon erkannte man richtig, daß das im Ultramarin enthaltene Silicat große Ähnlichkeit mit den in der Natur vorkommenden blau gefärbten Silicaten, denen der Hauyngruppe, haben müsse.[11]) Angenommen wurde auch, daß das grüne Ultramarin aus einem Gemisch von zwei Bestandteilen mit Komplementärfarben, einer blauen und einer gelben Verbindung gebildet würde.[12]) Die späteren Autoren neigten der Ansicht zu, daß das blaue Ultramarin aus einem Natriumtonerdesilicat und einem Polysulfid und Thiosulfat des Natriums bestünde. Indessen ist nachgewiesen worden[4c]), daß Natriumpolysulfit und Natriumthiosulfat von konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig leicht zerstört werden, Ultramarin aber intakt bleibt. Besondere Schwierigkeit scheint es immer gemacht zu haben, den hohen Gehalt an Natrium in einer chemischen Verbindung und Formel unterzubringen. Auch die mikroskopische Untersuchung konnte eine Entscheidung der Frage, ob das Ultramarin eine homogene Substanz ist oder nicht, nicht herbeiführen; Förster[13]) beobachtete eine gesinterte, blaue Masse, die aus gefärbten Teilchen, teilweise mit farblosem Kern, noch intakt gebliebenem Kaolin und einer gefärbten Substanz bestand. Das von ihm rein dargestellte Ultramarin soll vollständig aus dunklen Körnern zusammengesetzt gewesen sein. Von anderer Seite wurden auch grüne Ultramarinkristalle beobachtet.[14])

Selbst Goethes Farbentheorie wurde zur Erklärung dieses Problems herangezogen, indem man annahm, daß schwarzes Aluminiumsulfid von einem weißen Tonerdesilicat umhüllt sei. Ferner wurde das Verhältnis der Kieselsäure zur Tonerde im Ultramarin als Ursache der verschiedenen Färbungen angegeben; bei den rötlichen Arten ist es 1 : 1,7; bei den rein blauen 1 : 1,28.[15]) Wieder kam man darauf zurück, daß die Natriumsulfide an der Farbbildung in der Hauptsache beteiligt sein. Monosulfide entsprechen dem weißen und grünen, Polysulfide, die durch Aufnahme von Schwefel aus jenen entstehen, dem blauen Ultramarin.[16]) Die entgegengesetzte Ansicht findet sich bei Philipp[17]) welcher meinte, daß das Entstehen der Blaufärbung durch Entziehen von Natriumsulfid beim Brennen herbeigeführt würde.

Das weiße Ultramarin wurde als „Ultramarinmutter" bezeichnet; ihre Bildung ist einer Reaktion zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande in fein zerteiltem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zu verdanken. Bei

---

*) Bei den letzten drei Analysen ist S als Gesamtschwefel bestimmt, in der Form von Schwefelwasserstoff, freiem Schwefel, Schwefelsäure, unterschweflige Säure und schwefliger Säure.

höherer Temperatur, der der Sinterung, tritt Aufschluß der Silicate und Bildung von Schwefelnatrium ein, die zugleich mit einer Farbvertiefung verknüpft ist.

Es ist dann weiterhin durch eine sehr große Anzahl voneinander nicht unbeträchtlich abweichender Formeln, deren Aufzählung aber ziemlich zwecklos wäre, die Zusammensetzung des Ultramarins dargestellt worden. Es soll nur noch erwähnt werden, daß nach Rickmann ein Natriumsulfosilicat und nicht die Sulfide dieses Metalls der integrierende Bestandteil des Ultramarins sein soll.[18]

Einige Hoffnung auf die Ergründung der Konstitution des Ultramarins versprach die Entdeckung des Silberultramarins. Zunächst konnte wenigstens konstatiert werden, daß eine äquivalente Substitution des Natriums durch Silber, ferner durch K, Li stattfinden kann, der eine entsprechende Farbänderung folgt.[19] Aber auch aus dieser Beobachtung konnte kein eindeutiger, sicherer Schluß auf die Konstitution des Ultramarins gezogen werden, wenn auch eine Doppelverbindung von Silicat und Natriumdisulfid ($2Na_2Al_2Si_2O_8$, Na_2S_2) als wahrscheinlich erschien.

Auch gelbes und rotes Ultramarin, die aufgefunden wurden, weichen in ihrer durch Analyse ermittelten Zusammensetzung etwas voneinander ab.

Schließlich wurde von kristallographischer Seite an dieses Problem herangetreten und das Ultramarin in seiner Zusammensetzung mit der der isomorphen Minerale, Hauyn, Sodalith und Nosean verglichen[20]; diese Autoren kamen zu der Überzeugung, daß dem Ultramarin eine mit derjenigen der Hauyns und Sodaliths ähnliche Zusammensetzung zugewiesen werden müsse, daß die Formel $Na_4\,[Al\,(NaS_3)]\,Al_2\,(SiO_4)_3$ derselben entspricht. Neuerdings wird als Formel für kiesel- und schwefelreiches Ultramarin $Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}$ angegeben.[4d]

Die mitgeteilten Ansichten und Vermutungen über die Konstitution des Ultramarins lassen sich in folgende Gruppen teilen: nach den einen ist das Ultramarin ein Stoff von wohl charakterisierter, chemischer Individualität, ein Sulfosilicat; nach den anderen eine Molekularverbindung eines Silicats mit einem Natriumsulfid, welches verschiedene Zusammensetzung haben kann, oder mit einem Natriumsalz einer Sauerstoffsäure des Schwefels.

Weiterhin wird aber die Homogenität des Ultramarins geleugnet, und die Beziehung zwischen Grundmasse und Farbstoff als viel lockerer, als es die eben erwähnten Ansichten dartun, aufgefaßt: Ultramarin kann darnach einmal ein mechanisches Gemenge von Natriumaluminiumsilicat mit Schwefelnatrium darstellen, wobei es aber unentschieden bleibt, worauf die Farbbildung zurückzuführen ist; oder es ist der färbende Bestandteil des Ultramarins ein der Grundmasse beigemischter Farbstoff, der entweder ein Aluminiumsulfid oder der Schwefel selbst ist. Das hat auch zu der Annahme geführt, daß der Schwefel nicht in seiner gewöhnlichen, gelben, sondern in seiner blauen oder schwarzen Modifikation für die Farbbildung von Bedeutung ist.

Eins aber läßt sich mit Deutlichkeit aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen herauslesen; da sie sämtlich auf analytischen Resultaten aufgebaut sind, so muß der Schluß gezogen werden, daß die analytischen Methoden allein nicht ausreichen, um die Konstitution des Ultramarins und die Ursachen der Farbbildung zu ergründen. Wäre der Farbstoff ein chemisches Individuum mit bestimmten, charakteristischen Eigenschaften, so wäre seine Zusammensetzung durch Abscheidung aus der Grundmasse, Kristallisation, Analyse usw.

mit Leichtigkeit schon lange ermittelt. Diese Erwägungen führten zu der weiter unten angegebenen Vermutung, die den Tatsachen am nächsten zu kommen scheint.

g) Hydratation und Erhärtung. Vergleicht man die Analysenresultate des Portlandzements und des Ultramarins, so fällt ein charakteristisches Merkmal beider ins Auge; bei diesem der große Gehalt an Natrium, bei jenem an Calcium. Bezüglich des Portlandzements (siehe dort) hat sich die Erkenntnis durchgerungen, daß ein Teil des in ihm enthaltenen Calciumoxyds sich gar nicht in chemischer Verbindung mit seinen siliciumtonhaltigen Bestandteilen befindet, sondern in ungebundenem Zustande ist; und in diesem Punkte scheinen die Konstitutionen des Ultramarins und des Portlandzements sich zu berühren.

Ultramarin erhöht bei geringem Zusatz den Festigkeitsgrad des Portlandzements; bei der sehr hohem (30—40 Proz.) vermindert es ihn wenigstens nicht. Die Ursache ist darin zu finden, daß das Ultramarin selbst zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigt ist; es besitzt demnach hydratische und hydraulische Eigenschaften. Diese Reaktionen vollziehen sich für gewöhnlich mit sehr geringer Geschwindigkeit; letztere kann aber durch Katalysatoren beschleunigt werden; als solche bewähren sich: $AlCl_3$, $NaCl$, Na_2CO_3, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,aq$; also Natrium- und Aluminiumsalze; an Intensität der Wirkung übertrifft die bisher untersuchten Stoffe Aluminiumchlorid, welchem in nicht allzu großem Abstand Natriumchlorid folgt. Die quantitativen Beziehungen, die zwischen den Konzentrationen der Katalysatoren und ihren Wirkungen auf die Geschwindigkeit dieser Vorgänge bestehen, lassen sich dahin zusammenfassen, daß eine allerdings nur angenäherte Proportionalität besteht.[21]) Auch die Regel, die für die Gegenwart von zwei oder mehreren Katalysatoren aufgefunden worden ist, hat für diese Vorgänge Gültigkeit.

Ob auch die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit mit der Vergrößerung des Lösungsdruckes bei dem Ultramarin parallel geht, ist noch nicht untersucht worden; erscheint aber nach den vorhandenen Analogien bei dem Portlandzement sowie auch bei den beiden Modifikationen des Calciumsulfats, dem Hemihydrat (Stuckgips) und der zweiten anhydrischen Modifikation (Estrichgips) sehr wahrscheinlich. Wie bei allen derartigen Vorgängen, so ist auch bei dem Ultramarin die Hydratationsreaktion eine exotherme. Die Fähigkeit aber zur Hydratation und Erhärtung wird dadurch hervorgerufen, daß beim Erhitzen während des Sinterungsprozesses eine verdünnte, feste Lösung des Natriumoxyds mit den siliciumhaltigen Bestandteilen gebildet wird. Der für Stoffe in der festen Formart geringe Betrag der gegenseitigen Diffusionsfähigkeit wird durch die erhöhte Temperatur gesteigert. Aus dieser Konstitution des Ultramarins erklärt sich auch der geringe Wert der Hydratationsgeschwindigkeit.

h) Farbbildung. Wenn auch damit die Grundlage zur Erklärung des Hydratations- uud Erhärtungsvorgangs und der Konstitution des Ultramarins gegeben ist, so bleibt noch der schwierigere Teil des Problems, die Frage nach den Ursachen der Farbbildung und nach den Bedingungen, unter welchen sie erfolgt, zu beantworten übrig. Eine reale, die Farbe hervorrufende oder tragende chemische Verbindung, konnte bisher mit den z. Z. zugänglichen Mitteln nicht isoliert werden, ebensowenig wie das bei den gleich zu erwähnenden Salzen möglich ist. Solche Farbänderungen finden sich so

häufig, daß man sich gewöhnt hat, leicht darüber hinweg zu sehen, ohne nach den Ursachen zu fragen. Beispiele dieser Art sind: Cuprochlorid färbt sich unter dem Einfluß der Lichtstrahlen dunkelblau bis violett; Cuprobromid im direkten Sonnenlichte blau etc.; durch Temperaturänderung werden überaus häufig ähnliche Vorgänge hervorgerufen: rotes Quecksilberjodid verliert durch starkes Abkühlen an Intensität der Färbung; umgekehrt findet bei einigen Oxyden, bei Zinkoxyd, Bleioxyd, ferner bei Zinndioxyd bei Temperaturerhöhung eine allmähliche Steigerung der Farbintensität statt; Calciumsulfat nimmt beim Erhitzen eine schwach bläuliche Farbe an, etc. Solche pyrochemische und photochemische Farbänderungen, Verflachungen oder Vertiefungen, werden bei der Herstellung der Ton- und Porzellanwaren besonders häufig angetroffen. Auch die Ursachen aller dieser Farbänderungen liegen im Dunkeln; vielleicht, weil die sie verursachenden Stoffe in viel zu geringer Menge vorhanden sind, als daß sie analytisch erkannt werden könnten. Trotz seiner blendenden Farbintensität liegt vielleicht ein solches Phänomen bei dem Ultramarin vor; dem heutigen Stand der Untersuchungen nach ist es das Wahrscheinlichste, daß der farbtragende Stoff, der vielleicht der Schwefel selbst ist, sich im Zustande der verdünnten, festen Lösung mit den siliciumhaltigen Bestandteilen der Grundmasse befindet; so erklärt sich infolge der gegenseitigen molekularen Durchdringung beider Teile die schöne Gleichmäßigkeit in der Farbe des Ultramarins.

Einige andere Beobachtungen und Vermutungen über das Farbproblem älteren und neueren Datums mögen hier noch Platz finden: W. Biltz[23]) spricht die Vermutung aus, daß das Ultramarin vielleicht eine Adsorptionsverbindung von blauem, kolloidalem Schwefel mit Substanzen wie Aluminiumoxyd und Kieselsäure ist. Vielleicht kann die von H. Siedentopf und R. Zsigmondy aufgefundene Methode der Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen zur Lösung dieser Frage beitragen.

H. Puchner[24]) beobachtete die Bildung von Ultramarinen beim Glühen des Rückstandes, den wässrige Auszüge verschiedener Bodenarten, die Kalkhumus, Gips, Tonerde, Silicate, Kochsalz enthielten. Die Farben waren blau, grün, rot. Diese Massen wurden in der Hitze allmählich weiß. Wenn es normale Ultramarine gewesen wären, so würde die Entfärbung bei der Temperatur der Rotglut erfolgt sein.

Fr. Fischer[25]) beobachtete blaue Aluminiumverbindungen, die aus Aluminiumoxyd, Siliciumoxyd und Schwefelsäure bestanden, und Spuren von Eisen enthielten. Verdünnte Salzsäure wirkte kaum auf diese Substanz ein. Elementarer Schwefel konnte nicht nachgewiesen werden. Auch diese Substanz verlor die blaue Farbe beim Erhitzen. Nach Fischer besteht die blaue Substanz im wesentlichen aus basischem Aluminiumsulfat; möglicherweise hängt nach ihm die blaue Farbe des Ultramarins mit einem blauen Suboxyd Al_2O[26]) zusammen, da es nach J. Blakmore[27]) beim Schmelzen mit Natriumsilicat und Schwefel ein durch Wasser nicht zersetzbares, beständiges Produkt gibt.

F. Knapp[28]) erhielt durch Mischungen von Borax, Natriumschwefelleber, Borsäure oder Alumiumborax, Calciumphosphat, Zinnoxyd eine dem Ultramarin ähnliche blaue Masse.

Nach demselben[29]) geht Rhodankalium beim Schmelzen in einem Porzellantiegel über seinen Schmelzpunkt hinaus bei einer bestimmten Temperatur in eine blaue Flüssigkeit über, die beim Erkalten wieder farblos wird.

Der Beobachter schreibt diese Verfärbung dem durch Dissoziation ausgeschiedenen Schwefel zu.

Denkbar*) wäre es demnach, daß die blaue Farbe des Ultramarins die eines durch feinverteilten Schwefel getrübten farblos klaren Mediums wäre, analog dem Himmelsblau. Die Ingredienzien des Glases sowie Sulfat und Kohle, die miteinander Schwefel erzeugen, sind vorhanden. Die Möglichkeit, Aluminium und Alkalimetall durch mannigfache Stoffe im Ultramarin zu ersetzen, ohne daß die Farbbildung wesentlich beeinflußt wird, spricht ebenso wie die Ersetzbarkeit des Schwefels durch analoge Elemente gegen die Annahme, daß bestimmte chemische Verbindungen die Träger des Farbstoffcharakters sind.

Die Bedingung der Anwesenheit von Hydratwasser müßte man dann so auffassen, daß sie für die Klarheit des Glasflusses notwendig ist, in dem der feinverteilte Schwefel allein das trübende Agens bilden muß, und die Erfordernis einer bestimmten Herstellungstemperatur entspräche der Bedingung einer bestimmten Größe der trübenden Schwefelteilchen.

Doch sei diese Hypothese mit allem Vorbehalt ausgesprochen. (R. A.)

---

*) Zusatz des Herausgebers R. A.

Literatur

1) Clément u. Désormes, Ann. chim. **57**, 317, 1806.
2) Mitteilung von Prof. Dr. Sauer, Technische Hochschule Stuttgart.
3) W. Goethe, Gesamtwerke **4**, 461.
4) Journ. prakt. Chem. **43**, 98, 1903.
4a) R. P. Kl. 22 f. 156335, 1904.
4b) J. Ohly, Chem. Ztg. **22**, 40, 1899.
4c) Ztschr. angew. Chem. **6**, 684, 1893.
4d) J. Wunder, Chem. Ztg. **30**, 7, 1906.
4e) K. A. Hofmann u. W. Metzner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2483, 1905.
4f) Linke, Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel 1904.
5) Clément u. Désormes, O. Dammer, Handbuch d. anorganischen Chemie B. III, S. 194.
6) Gmelin, O. Dammer, Handbuch d. anorganischen Chemie B. III, S. 194.
7) Böckmann, Lieb. Annal. **118** (1860), 212.
8—10) Dollfus u. Goppelsröder, Dingl. polytechn. Journ. **220** (1876), 337 u. 481.
11) Breunlin, Lieb. Ann. **97**, 295, 1856.
12) Gentele, Dingl. Polytechn. Journ. **140**, 233, 1856.
13) Dingl. Polytechn. Journ. **201**, 176, 1871.
14) F. Fischer, ibidem **221**, 562, 1876.
15) R. Hoffmann, Das Ultramarin. Frankfurt 1873.
16) Böttinger, Lieb. Ann. **182**, 311, 1876.
17) Ibidem **184**, 132, 1877.
18) Rickmann, Dingl. Polytechn. Journ. **232**, 164, 1879.
19) Compt. rend. **10**, 991, 1888.
20) Brögger u. Bäckström, Zeitschr. f. Kristallographie **18**, 209, 1891.
21) P. Rohland, Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 19, 1904.
22) Journ. prakt. Chem. **6**, 178, 1835.
23) Nachrichten der k. Gesellschaft d. Wiss. Göttingen 1904, Heft 4.
24) Ztschr. f. angew. Chem. **9**, 196, 1896.
25) Ztschr. f. anorg. Chemie **43**, 344, 1905.
26) A. Winkler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, I, 780, 1890.
27) J. Soc. Chem. Ind. **16**, 219, 1897.
28) Dingl. polytechn. Journ. **233**, 479, 1879.
29) Ann. Chem. Pharm. **108** 19, 1858.

Die Elemente der Cerit- und Ytteriterden. (Seltene Erden.)*)

I. Allgemeiner Teil.

Unter der Bezeichnung der „seltenen Erden" faßt man eine Reihe von basischen Oxyden zusammen, die durch die beispiellose Ähnlichkeit ihres chemischen und physikalischen Verhaltens eine ganz besondere Stellung im System der Elemente einnehmen. Dieser außerordentlich nahen Verwandtschaft entspricht die Tatsache, daß die einzelnen Glieder dieser Elementengruppe in der Natur niemals vereinzelt vorkommen, sondern daß vielmehr sämtliche Mineralien, die seltene Erden führen, mehr oder weniger komplizierte Mischungen oder Verbindungen derselben enthalten. Immerhin lassen sich die seltenen Erden nach der Gruppierung, in der sie natürlich vorzugsweise zusammen vorkommen und nach gewissen unterscheidenden chemischen und physikalischen Merkmalen in zwei Hauptgruppen sondern, die ihren Namen den beiden klassischen Mineralien verdanken, in denen sie zuerst aufgefunden wurden. Man unterscheidet zwischen Ceriterden einerseits und Ytteriterden (Yttererden) oder Gadoliniterden andererseits. Jedoch muß ausdrücklich bemerkt werden, daß eine strenge Grenze zwischen den Gliedern dieser beiden Gruppen in chemischer Hinsicht nicht zu ziehen ist, daß wir es vielmehr mit einer Reihe von Elementen zu tun haben, deren Eigenschaften sich kontinuierlich ändern. Die Unterscheidung erfolgt also nur aus Gründen einer übersichtlicheren Systematik.

Zu den Ceriterden rechnen wir die Elemente Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium, zu den Ytteriterden Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Yttrium, Ytterbium, Scandium. Diese Aufzählung enthält nicht alle Elemente der seltenen Erden, die als solche jemals proklamiert worden sind, sondern nur diejenigen, deren Existenz durch die experimentelle Forschung wenigstens mit einiger Sicherheit als festgestellt betrachtet werden kann. Freilich sind auch unter den angegebenen Elementen nur wenige, deren Einheitlichkeit nicht in Zweifel gezogen worden wäre. Dies gilt besonders von der analytisch am schwierigsten zu behandelnden Untergruppe Erbium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, deren Entwirrung sich noch in den Anfängen befindet. Aber auch bei den viel besser studierten Gliedern der Ceriterden finden sich in dieser Beziehung noch einige Unklarheiten.

*) Die Literaturangaben des gesamten Abschnittes „Seltene Erden" sowie der eingeschobenen Atomgewichts-Artikel von Brauner befinden sich am Schluß des Kapitels auf S. 342—361.

Ihrem chemischen Gesamtcharakter nach nehmen die seltenen Erden eine Mittelstellung zwischen den stark basischen Oxyden des Calciums, Strontiums, Bariums und Magnesiums und den schwächer basischen Oxyden der Gruppe des dreiwertigen Aluminiums ein. Sie treten in ihrer stabilen Oxydationsstufe sämtlich dreiwertig auf, bilden aber zum Teil auch Oxyde von der Form RO_2. Eine eingehendere Würdigung des chemischen Charakters der ganzen Gruppe wird weiter unten gegeben.

Zu den seltenen Erden im weiteren Sinne werden häufig auch die Oxyde des Thoriums und Zirkoniums gerechnet. Sie unterscheiden sich von den Gliedern der Cerit- und Ytteriterden dadurch, daß sie ausschließlich vierwertig auftreten und demgemäß schwächer basischen Charakter haben. Immerhin nähert sich aber das Thorium, welches die vierte Gruppe des periodischen Systems als positivstes Element beschließt, in seinem Gesamtverhalten in hohem Maße den seltenen Erden, so daß es mit ihnen durch zahlreiche Beziehungen verbunden ist. Die Einteilung dieses Handbuches, die sich auf die Stellung der Elemente im periodischen System stützt, bedingt jedoch eine gesonderte Behandlung der vierwertigen Elemente, so daß auf die Chemie des Thoriums in diesem Kapitel nur vergleichsweise Bezug genommen wird. Dagegen wird im Widerspruch zu dem genannten Einteilungsprinzip das Cer, welches in seiner höheren Oxydationsstufe ebenfalls vierwertig auftritt, im Zusammenhange mit den seltenen Erden behandelt, obwohl es im periodischen System, wie das Thorium, der vierten Gruppe angehört. Das Cer steht nämlich zu den übrigen Gliedern der Gruppe der Ceriterden in so überaus naher verwandtschaftlicher Beziehung, daß eine gesonderte Behandlung desselben untunlich erscheint. Was die Reihenfolge betrifft, in der die einzelnen Elemente behandelt werden, so wird in einigen Fällen von der Atomgewichtsreihenfolge, die dem Prinzip des periodischen Systems entsprechen würde, aus historischen und analytischen Gründen abgewichen. Nach den Atomgewichten geordnet, bilden die Elemente der seltenen Erden folgende Reihe:

Scandium, Sc = 44,1	Gadolinium, Gd = 157,24
Yttrium, Y = 88,9	Terbium, Tb = 159,2
Lanthan, La = 139,0	Dysprosium, Dy = 162,5
Cerium, Ce = 140,25	Holmium, Ho = ?
Praseodym, Pr = 140,97	Erbium, Er = 166?
Neodym, Nd = 143,9	Thulium, Tu = 171?
Samarium, Sa = 150,44	Ytterbium, Yb = 173,1
Europium, Eu = 151,93	

1. Historisches. Überblick über die Geschichte der seltenen Erden.

Die chemische Forschung beschäftigt sich mit den Elementen der Cerit- und Ytteriterden seit etwa 100 Jahren. In diesem Zeitraum lassen sich verschiedene Phasen erkennen, deren Beginn durch fruchtbare neue Gedanken oder Methoden gekennzeichnet wird, die der Forschung Ziel und Richtung geben.

Im Mittelpunkte der ersten Epoche, die vom Ende des 18. Jahrhunderts bis etwa zum Jahre 1843 reicht, stehen Berzelius und sein Schüler Mosander. Im Jahre 1794 entdeckte Johann Gadolin[4]) in dem später nach ihm benannten Minerale Gadolinit von Ytterby, einer kleinen Schäreninsel in der Nähe von Stockholm, eine neue Erde. Diese Entdeckung wurde 1797

durch Ekeberg[5]), welcher den Namen Yttererde einführte und 1800 durch Klaproth[6, 7]) und Vauquelin bestätigt. Im Jahre 1803 erkannten ferner gleichzeitig Klaproth[9]) einerseits und Berzelius und Hisinger[11]) andererseits die Gegenwart eines neuen Oxyds in dem jetzt als Cerit bekannten schwedischen Mineral von der Bastnäs-Grube bei Ryddarhyttan. Aber was die Entdecker der Yttererde und der Cererde in Händen hatten, das waren noch Gemische von außerordentlich komplexer Zusammensetzung. Aus Gadolins Yttererde isolierte Ekeberg[8]) 1802 Beryllerde und Berzelius[13]) gelang es 1814, daraus Ceroxyd abzuscheiden. Es folgen nun nach längerem Zwischenraume von 1839 an eine Reihe ausgezeichneter Experimentalarbeiten von Mosander[33, 41]), die zu der Erkenntnis führten, daß im Cerit das Cer stets von zwei anderen Metallen begleitet wird, dem Lanthan und dem Didym, und daß auch das von Berzelius aus der Yttererde gewonnene Ceroxyd ein Gemenge der drei genannten in hohem Maße einander ähnelnden Oxyde darstellte. Auch die ersten Schritte zur näheren Kenntnis der Yttererde tat Mosander.[44]) Er lehrte 1843, daß dieselbe ebenfalls ein Gemenge darstellte, bestehend aus einem farblosen Oxyd, der eigentlichen Yttererde, ferner aus einem gelben und einem rosagefärbten Oxyd, von denen das erstere, die Erbinerde, farblose, das andere, die Terbinerde, rosafarbene Salze bilden sollte.*) In den Arbeiten von Mosander offenbart sich eine außerordentlich scharfe Beobachtungsgabe und eine hohe experimentelle Kunst. Die von Berzelius und ihm eingeführten analytischen Methoden zur Trennung der seltenen Erden, bilden die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen der nächsten Zeit und stehen prinzipiell zum größten Teile noch heute in Geltung. Vorher schon, im Jahre 1828, hatte Berzelius das Thorium in dem darnach Thorit benannten Minerale von Brevig in Norwegen entdeckt und seine Verbindungen zum Teil charakterisiert.

Während so in der ersten, an neuen Entdeckungen reichen Epoche der Grund gelegt wird, ist die weitere Entwickelung bis zum Jahre 1860 hauptsächlich dem breiten Ausbau der bis dahin gewonnenen Erkenntnisse gewidmet. Der Hauptfortschritt knüpft sich in diesem Zeitraum an die Namen Marignac und Bunsen, und zwar sind fast alle Arbeiten dieser Epoche dem relativ einfacheren Problem der spezielleren Erforschung der Ceriterden, der Chemie des Cers, Didyms und Lanthans zugewandt. Durch die Arbeiten von Marignac[52, 58, 58, 60, 70]), Bunsen[56, 57, 64]) und seinen Schülern, von Czudnowicz[72, 74, 80]), Holzmann[65, 79, 85]), Rammelsberg[32, 36, 39, 68, 69, 82]), Hermann[48, 50, 61, 81, 86]) u. a. werden die Trennungsmethoden, die Verbindungsformen, die kristallographischen Verhältnisse der Verbindungen, sowie die Atomgewichte dieser Bestandteile der Ceriterden näher erforscht, während die Chemie des Thoriums besonders durch die eingehenden Untersuchungen von Chydenius und von Delafontaine gefördert wird.

Inzwischen erwuchs der Forschung auf dem Gebiete der seltenen Erden durch die Begründung der Spektralanalyse ein neues Hilfsmittel von weittragender Bedeutung. Waren bis dahin für die Beurteilung der Individualität und des Reinheitsgrades einer Erde, die nach oft wiederholten Scheidungsoperationen schließlich erreichte Konstanz der Eigenschaften und die das Fortschreiten der Trennungen kontrollierenden Bestimmungen des Äquivalent-

---

*) Heute nennt man umgekehrt die Base, welche rosa Salze bildet, Erbinerde, während das dunkelgefärbte Oxyd Terbinerde heißt.

gewichts die einzigen Kriterien, so gewann man nun durch das Studium der Spektra der Erdgemenge, sowie der isolierten Komponenten derselben eine bedeutend besser begründete Anschauung über ihre Einheitlichkeit und Reinheit, sowie über den Wert der angewandten Trennungsmethoden; denn tatsächlich kann in vielen Fällen weder die anscheinende Konstanz der Eigenschaften noch die Äquivalentgewichtsbestimmung in diesem Sinne ausschlaggebend sein, weil die weitgehende Ähnlichkeit der Eigenschaften, die gerade die seltenen Erden charakterisiert, und die in den einzelnen Untergruppen außerordentlich nahe zusammenliegenden Atomgewichte häufig einen einheitlichen Stoff da vortäuschen, wo tatsächlich noch ein mehr oder weniger komplexes Stoffgemenge vorliegt. Zuerst wurde die Absorptionsspektralanalyse für die Erforschung der seltenen Erden verwertet, nachdem bereits Gladstone[63]) in den Jahren 1856 und 1857, also vor der Erkennung der spektralanalytischen Grundgesetze durch Kirchhoff und Bunsen (1860), das äußerst charakteristische Absorptionsspektrum der Didymsalze studiert hatte.

Die Einführung der spektralanalytischen Methode bezeichnet den Beginn einer neuen Epoche. Vor allen Dingen konnte neben der Reindarstellung und der Ausarbeitung der spezielleren Chemie der Ceriterden nunmehr das Studium der viel schwieriger zu behandelnden Yttererden, deren Erkenntnis von Mosanders Zeiten an bis zum Jahre 1864 kaum eine Förderung erfahren hatte, mit mehr Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden. In dieser Richtung sind die Arbeiten von Delafontaine[88, 94, 99]) und die von Bunsen[98, 100]) aus den Jahren 1864 bis 1866 als bahnbrechend zu erwähnen. Immerhin ist zu jener Zeit der tatsächliche Fortschritt auf diesem speziellen Gebiete noch nicht allzu augenscheinlich; er besteht vornehmlich in der Schaffung verfeinerter Trennungsmethoden und in einer besseren Charakterisierung der einzelnen Untergruppen der Yttererdengemische. Immer noch kennt man, wie zu Mosanders Zeit, nur drei diskrete Bestandteile der Yttererden, nämlich:

1. Yttrium, farbloses Oxyd, farblose Salze.
2. Erbium, rosa gefärbtes Oxyd, rosa gefärbte Salze, die in festem Zustande und in Lösung ein charakteristisches Absorptionsspektrum geben.
3. Terbium, orangegelb gefärbtes Superoxyd und farblose Salze.

Neue Anregung erhielt die Forschung im Jahre 1870 durch die Ideen von Mendelejeff und Lothar Meyer. Wie die Prinzipien des periodischen Systems der Elemente alle Teile der anorganischen Chemie befruchtet haben, indem sie zum ersten Male gestatteten, zahllose Einzelbeobachtungen zu allgemeineren und höheren Gesichtspunkten zusammenzufassen, so kamen diese neuen Auschauungen auch der Chemie der seltenen Erden zugute. Bis zum Jahre 1870 wurden die Metalle der seltenen Erden ganz allgemein in ihrer stabilen Oxydationsstufe für zweiwertig gehalten. Sie bildeten demnach Oxyde vom Typus MO. Für diese Auffassung war in erster Linie ihre relativ starke Basizität maßgebend, die sie den alkalischen Erden am nächsten verwandt erscheinen ließ. Im Gegensatz hierzu zeigte zuerst Mendelejeff[111, 117]), gestützt auf die Prinzipien des periodischen Systems und die Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Cers, daß die seltenen Erden den dreiwertigen Elementen zuzurechnen, und daß demgemäß die bisher benutzten Atomgewichte um die Hälfte ihres Wertes zu erhöhen seien. Diese Auffassung begegnete zunächst einem gewissen Widerstande, indem besonders von Delafontaine[129]) auf die stark basischen Eigenschaften der

seltenen Erden, und ferner auf gewisse Isomorphien ihrer Salze mit Salzen der Magnesiumreihe hingewiesen wurde. Diese Zweifel wurden endgültig beseitigt, nachdem es Mendelejeff sowie Hillebrand und Norton[133]) gelungen war, die Metalle Cer, Didym und Lanthan durch Schmelzelektrolyse ihrer Chloride abzuscheiden und ihre spezifischen Wärmen zu ermitteln. Weitere Bestätigung fand die Lehre von der Dreiwertigkeit der seltenen Erden durch Arbeiten von Cleve[120, 125, 126, 128, 131, 137, 140]) und seinen Schülern, durch welche die analoge Zusammensetzung und die kristallographische Verwandtschaft ganzer Verbindungsreihen der Erden mit entsprechenden Verbindungen anerkannt dreiwertiger Elemente nachgewiesen wurde. Seit dieser Zeit werden die Metalle der seltenen Erden von der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker den dreiwertigen Elementen zugezählt. (Siehe die Kapitel über die Atomgewichte und die Valenz.) Diese Auffassung hat in neuester Zeit durch Molekulargewichtsbestimmungen mittels der osmotischen Methoden, sowie durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Salze eine noch sicherere Grundlage erhalten.

Die nun folgende Zeit ist charakterisiert durch eine Fülle von Neuentdeckungen, eine Folge der weitgehenden Verfeinerung der Trennungsmethoden. Im Jahre 1873 begann Cleve[120, 125, 126, 128]) seine außerordentlich gründlichen Arbeiten über die Erden der Cerit- und der Yttergruppe sowie über das Thorium zu veröffentlichen. Unterstützt wurden diese Untersuchungen durch das Studium der Funkenspektra durch Thalén[121]), eine Methode, die bereits Bunsen früher auf die Untersuchung des Cers angewandt hatte.

Während man bis zu dieser Zeit fast ausschließlich die Erden schwedischer Mineralien, vorzugsweise des Cerits und Gadolinits untersucht hatte, begann Delafontaine[148, 155]) im Jahre 1877 mit der Erforschung der Erden des Samarskits, eines yttererdereichen Niobats (Tantalats), das vorzugsweise in Sibirien und den Vereinigten Staaten in Nord-Carolina vorkommt. Bei der Untersuchung der aus diesem Mineral isolierten Terbinerde glaubte Delafontaine[156]) ein neues, zwischen Terbium und Yttrium stehendes Element abgeschieden zu haben, welches er Philippium nannte. Spätere Untersuchungen von Roscoe[228, 240]), Crookes (1882) und Urbain[431, 437, 444]) (1897, 1898) lassen jedoch mit ziemlicher Sicherheit erkennen, daß es sich hier um Gemische von Yttrium und den Terbinerden handelt. Auch das von Smith[164, 165, 168]) aus dem Samarskit angeblich abgeschiedene Mosandrium erwies sich nach den Untersuchungen von Marignac[166]), Delafontaine[167]) und Lecoq de Boisbaudran als nicht einheitlich. Aus der alten Erbinerde isolierte Marignac[161]) im Jahre 1878 eine neue farblose Erde, weniger basisch als jene. Er gab ihr den Namen Ytterbium. Dieser Entdeckung schloß sich im darauffolgenden Jahre die des Scandiums durch Nilson[181]) an. Auch dieses Element ist ein Bestandteil der alten Erbinerde und zwar ist sein Oxyd in der Reihe der Yttererden das am wenigsten basische. Seine Entdeckung bedeutete einen neuen Triumph des periodischen Systems, denn es entsprach in allen seinen Eigenschaften dem von Mendelejeff schon im Jahre 1871 vorausgesagten „Ekabor". Nach Abscheidung des Ytterbiums und des Scandiums gelang es weiterhin Cleve[184, 187]), ebenfalls im Jahre 1879, den Rest der alten Erbinerde wiederum in drei Komponenten zu zerlegen, in das eigentliche Erbium (Neo-Erbium), in Holmium und Thulium. Die Salze dieser drei Bestandteile der engeren Erbiumgruppe geben schwachgefärbte Lösungen, deren Absorptionsspektra vorzugsweise von Soret[186]) studiert

wurden. Ihm war es auch schon im Jahre vorher[162]) gelungen, auf spektralanalytischem Wege den Nachweis einer neuen Erde (Erde X, später Holmium) im Erbinerdengemisch zu führen; auch verdanken wir ihm die erste Durchforschung des sehr charakteristischen ultravioletten Teiles der Spektra.[162, 209]) Weitere Entdeckungen neuer Erden knüpfen an die Geschichte des Didyms an. Zweifel an der Einheitlichkeit des alten Didyms, wie es Mosander isoliert hatte, hat schon Marignac[58]) im Jahre 1853 ausgesprochen. Aber erst 1878 gewann Delafontaine[159]) sicherere Anhaltspunkte für die Möglichkeit seiner Spaltbarkeit, indem er fand, daß Didym aus Samarskit spektralanalytisch nicht mit Didympräparaten anderer Provenienz übereinstimmte. Zugleich gelang es ihm, eine neue Erde, das Decipium[158]), daraus abzuscheiden. Im folgenden Jahre bestätigte Lecoq de Boisbaudran[176]) diese Beobachtung und isolierte auf anderem Wege ein neues Element, von ihm Samarium[176, 183]) genannt, es ist weniger basisch als Didym. Im Jahre 1880 konnte Marignac[201]) ebenfalls aus den Samarskiterden zwei neue Bestandteile gewinnen, die er zunächst Y_α und Y_β nannte. Wie Soret[194]) absorptionsspektralanalytisch zeigte, war Y_β identisch mit Samarium, dagegen schien Delafontaines[204]) Decipium von diesem und von Y_α verschieden zu sein. 1881 erkannte Delafontaine[220]), daß Decipium ein Gemisch von Samarium mit einer neuen Erde darstelle. Die Frage nach der wahren Natur derselben ist nicht völlig aufgeklärt worden, es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß es sich um ein Gemisch von Y_α mit Samarium handelte.

Bis zum Jahre 1881 war demnach die ursprüngliche Trias der Yttererden: Yttrium, Erbium, Terbium in folgende Bestandteile aufgespalten:

Yttrium, Ytterbium, Scandium, Holmium, Erbium, Thulium, Terbium, Y_α (später Gadolinium), während zu den Ceriterden Cer, Didym, Lanthan, das Samarium (Y_β) hinzugekommen war. Die Chemie der neuen Elemente wurde dann in den nächsten Jahren vornehmlich durch die Arbeiten von Cleve im einzelnen ausgebaut, während ihre Absorptions- und Funkenspektra, deren Studium bei der Abscheidung und Reinigung eine Hauptrolle spielte, durch Thalén[195, 196, 197, 234, 235]) und Soret[178, 186, 194, 209]) bekannt wurden.

Im Jahre 1881 beginnen die Arbeiten von Brauner[218, 219, 224, 225, 238]) über die Ceriterden zu erscheinen. Sie sind vorwiegend von dem Gesichtspunkte aus unternommen, die Valenzfrage auf chemischem Wege definitiv zu entscheiden und ein Urteil über die Stellung der seltenen Erden im periodischen System der Elemente zu gewinnen. In dieser Richtung sind besonders die Studien über die Fluorverbindungen und das Oxyd des höherwertigen Cers bemerkenswert, die für dessen Stellung in der vierten Gruppe ausschlaggebend waren. Ebendemselben Gesichtspunkte verdanken wir Brauners sehr genaue Atomgewichtsbestimmungen, ausgeführt an Material, das mit allen damals zur Verfügung stehenden Mitteln gereinigt war. Tatsächlich haben die damals von Brauner gewonnenen Werte durch spätere Neubestimmungen desselben Forschers und anderer nur eine sehr geringe Änderung erfahren.

Eine sehr bedeutsame Bereicherung erfuhr die Chemie der seltenen Erden durch die Arbeiten von Auer von Welsbach.[239, 248])

Wie bereits erwähnt, war die Einheitlichkeit des Didyms schon mehrfach in Zweifel gezogen worden. Nach der Abscheidung des Samariums durch Lecoq de Boisbaudran hatte zunächst Brauner[225]) 1882 die An-

sicht ausgesprochen, daß im samariumfreien Didym noch ein Gemisch vorläge. Den experimentellen Beweis hierfür erbrachte Auer von Welsbach[259]) im Jahre 1885, indem es ihm gelang, das Didym in zwei neue Bestandteile, die er Neodym und Praseodym nannte, zu spalten. Diesen Erfolg verdankte er hauptsächlich der Anwendung einer Scheidungsmethode, die vor ihm schon von Mendelejeff empfohlen worden war. Bisher hatte man vorzugsweise solche Trennungsmethoden benutzt, die auf eine möglichst feine Differenzierung der Erden nach Maßgabe ihrer Basizität hinzielten: Methoden der fraktionierten Fällung durch mehr oder weniger starke Basen, der fraktionierten Zersetzung durch Schmelzen und ähnliche Verfahren. Dagegen waren diejenigen Methoden, die sich auf die Löslichkeitsdifferenzen der Salze gründen, verhältnismäßig wenig ausgebildet, wenigstens bevorzugte man zu diesem Zwecke die schwerlöslichen Salze, wie die Oxalate, Formiate und Alkalidoppelsulfate. Auer war der erste, der das Prinzip der fraktionierten Kristallisation auch verhältnismäßig leicht löslicher, gut kristallisierender Verbindungen systematisch ausbildete, ein Verfahren, das sich infolge seiner hohen Wirksamkeit bei relativer Einfachheit der Ausführung, als außerordentlich fruchtbar erwiesen hat. Allerdings erfordert seine erschöpfende Durchführung einen großen Aufwand von Ausgangsmaterial und ein hohes Maß von Zeit und Geduld. Das von Auer zur Zerlegung der Ceriterden zuerst benutzte Verfahren der fraktionierten Kristallisation der Ammonium- und Natriumdoppelnitrate, deren Anwendung zur Spaltung des Didyms führte, ist in mannigfacher Abänderung eine der herrschenden Methoden geblieben.

Die so wichtige Rolle, die die spektralanalytischen Methoden bei der Erforschung der seltenen Erden spielen, hat zunächst vielfach zu Bestrebungen geführt, deren Anwendungsbereich möglichst zu erweitern. Sie hat aber auch häufig eine Überschätzung der Beweiskraft spektroskopischer Beobachtungen begünstigt. In dieser Richtung sind vor allem die zahlreichen Arbeiten von Crookes über die Spektroskopie der „strahlenden Materie“ — „on radiant matter spectroscopy“ — zu nennen.[215, 236, 254, 255, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 290, 291, 308, 309, 310, 312, 334]) Die Beobachtung, daß die Oxyde und Salze gewisser seltener Erden unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen ein Phosphoreszenzlicht aussenden, dessen Spektrum außerordentlich charakteristisch zu sein schien, führte Crookes zu den radikalsten Schlüssen nicht nur über die Natur der seltenen Erden, sondern er gründete auch auf diese Erscheinungen eine Theorie über die Entstehung der Elemente.[308]). Erwähnt sei, daß Crookes das Yttrium auf Grund seiner spektroskopischen Beobachtungen durch Fraktionierung mit Ammoniak in sieben verschiedene Bestandteile gespalten haben will, die sich nur durch minimale Basizitätsunterschiede und in bezug auf ihr Lumineszenzspektrum unterschieden. Ähnliche Resultate erzielte Crookes beim Samarium und der Erde Y_α. Crookes vertrat die Ansicht, daß es sich in solchen Fällen nicht eigentlich um atomistisch verschiedene Stoffe handele, sondern um Differenzen, die durch eine verschiedenartige Aggregation materiell gleichartiger Atome zu Molekülen von verschiedenem Bau und verschiedener Größe ihre Erklärung fänden (Theorie der Metaelemente). Einen anderen Standpunkt nahm zu dieser Frage Lecoq de Boisbaudran[256, 277, 278, 279, 292, 311, 314, 343]) ein. Nach seinen Untersuchungen liefert die reine Yttererde überhaupt kein Lumineszenzspektrum, vielmehr rührt diese Erscheinung von einer Beimengung zweier neuer Elemente her, die er[278]) Z_α und Z_β nannte; sie sind es, deren Anwesenheit die Erscheinungen vortäuscht, die Crookes zu

seiner Theorie führten. Ebenso sind nach Lecoqs Ansicht auch in anderen analogen Fällen die Lumineszenzerscheinungen einzig und allein eine Folge der Gegenwart fremder Beimengungen. Daß solche tatsächlich die Lumineszenzspektra qualitativ und quantitativ erheblich beeinflussen, hatte auch Crookes erkannt und erörtert. In einer meisterhaften Darlegung nahm Marignac[313]) im Jahre 1887 Stellung zu diesem Problem. Sein Verdienst ist es, mit scharfer Kritik die phantastischen Ideen von Crookes auf das rechte Maß zurückgeführt zu haben. Die spätere Forschung hat im wesentlichen die Ansicht von Lecoq de Boisbaudran bestätigt. Nachdem im Jahre 1900 Muthmann und Baur[509]) in einer eingehenden Untersuchung über die Lumineszenzspektra des Lanthans und der Yttererden zu der Überzeugung gekommen waren, daß dieselben tatsächlich für die Identifizierung der farblosen Erden von größter Bedeutung seien, wenn auch Beimengungen fremder Stoffe (Kalk, Gips, bunte Erden) die Erscheinungen stark komplizierten, zeigten Baur und Marc[547]) ein Jahr später, daß Yttrium, Gadolinium und Lanthan im reinen Zustande kein diskontinuierliches Lumineszenzspektrum liefern, daß dieselben vielmehr durch die Anwesenheit geringer Mengen bunter Erden (Neodym, Praseodym, Erbium) hervorgerufen würden, so zwar, daß der Effekt in hohem Maße von der Natur und der Menge der Beimengung beeinflußt wird. Zu ähnlichen Schlüssen wie Crookes kamen im Jahre 1887 Krüß und Nilson[316, 318, 323, 325]) auf Grund von Beobachtungen der Absorptionsspektra gefärbter Erden. Die Tatsache, daß die aus verschiedenen Mineralien isolierten Erdgemenge eine in weiten Grenzen wechselnde relative Intensität der Absorptionsbanden aufwiesen, führte die genannten Autoren zu der Überzeugung, daß Erbium, Holmium, Thulium, Didym und Samarium aus zusammen mehr als zwanzig Komponenten beständen. Die Beweisführung von Krüß und Nilson hält jedoch einer kritischen Betrachtung gegenüber nicht stand, da die gegenseitige Beeinflussung der Intensitäten, die bei Gegenwart mehrerer absorbierender oder auch farbloser Bestandteile in wechselnder, nicht kontrollierbarer Konzentration stattfindet, nicht in genügender Weise berücksichtigt wurde. Hierauf haben besonders Bailey[317, 319, 324]) und später Schottländer[356]) hingewiesen.

Im Jahre 1886 fand Lecoq de Boisbaudran[293]), daß das bis dahin für einheitlich gehaltene Holmium spaltbar sei, indem ihm der Nachweis, wenn auch nicht die Reindarstellung eines neuen Elementes, des Dysprosiums gelang, dessen Absorptionsspektrum einen Teil des alten Holmiumspektrums bildete. Viel eingehender wurde durch die Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran[336, 338, 339, 345]) das Gadolinium bekannt, ein Element, das dieser Forscher in jener Zeit in ziemlich reinem Zustande darstellen konnte. Es geht dies auch aus den sehr beachtenswerten Arbeiten von Bettendorf[342, 354, 358]) aus den Jahren 1890 bis 1892 hervor. Sehr wenig geklärt erschienen dagegen die Kenntnisse über das, was man unter Terbium zu verstehen hatte. Als charakteristisch für die Anwesenheit des Terbiums wurden von jeher die gelbe Färbung und der höhere Sauerstoffgehalt der Erden gehalten, die in ihrer Basizität zwischen den Erbinerden und der Yttererde liegen. Allerdings hatten schon früher, insbesondere Berlin[76]), sowie Popp[89]) und auch Bahr und Bunsen[98]) die Existenz des Terbiums überhaupt geleugnet, während Delafontaine[99, 155]), Marignac[160]) und Cleve[120]) für die Individualität desselben eintraten. Lecoq de Boisbaudran[268, 277, 278]) wies nun 1886 nach, daß das Terbium auch nach Abtrennung seiner ständigen

Begleiter, nämlich des Gadoliniums und des Dysprosiums, noch uneinheitlich sei. Zu demselben Resultate kamen Hofmann und Krüß[372]) im Jahre 1893, indem es ihnen unter Anwendung einer neuen Methode — der fraktionierten Fällung mit Anilin — anscheinend gelang, das Terbium zu zerlegen. Dieselbe Methode diente Krüß zum Nachweise der Spaltbarkeit der Erbinerde[370]) und auch das Holmium[371]) erwies sich nach Hofmann und Krüß als uneinheitlich. Das Resultat der zahlreichen Untersuchungen über die Yttererden ist demnach bis zum Jahre 1893 folgendes:

Als zweifellos einfache Stoffe sind erkannt Yttrium, Ytterbium, Scandium und Gadolinium, während über die Gruppe der Erbin- und Terbinerden keine Klarheit herrscht.

Unter den Ceriterden schien einzig und allein noch das Samarium zweifelhaft. Nach Cleves[241]) Untersuchungen aus dem Jahre 1883 schien dieser Stoff einheitlich zu sein, jedoch gelang es Demarçay[280]) im Jahre 1886, aus samariumhaltigem Material eine neue Erde abzuscheiden, deren Absorptionsspektrum sie als Komponente des Samariums erkennen ließ (Erde S_1). Bettendorf[354]) dagegen fand 1891 kein Anzeichen für die Inhomogenität des damaligen Samariums, wogegen eingehende Untersuchungen von Lecoq de Boisbaudran[357, 358, 359]) aus den Jahren 1892 und 1893 das Ergebnis hatten, daß tatsächlich Cleves Samarium in mehrere Bestandteile spaltbar sei (Z_ϵ, Z_ζ). Schließlich gelang es im Jahre 1896 Demarçay[402]), eine neue Erde mit individuellem Absorptionsspektrum aus beträchtlichen Mengen samariumhaltiger Erden zu isolieren, die er zunächst mit Σ bezeichnete.

Außer den bereits erwähnten Arbeiten von Bettendorf sind auf dem Gebiete der Ceriterden noch die Untersuchungen von Schottländer[355, 356]) aus dem Jahre 1892 zu erwähnen. Abgesehen von einer sehr gründlichen Ausarbeitung der von Auer eingeführten Trennungsmethoden und einer genaueren Kenntnis der Didymkomponenten, verdanken wir ihm eine eingehende kritische Untersuchung über die Intensitätsverhältnisse in den Absorptionsspektren des Didyms, die, wie bereits erwähnt, zu einer wohlbegründeten Ablehnung der Theorie von Krüß und Nilson führte. Nicht unerwähnt dürfen auch die ausgezeichneten spektralanalytischen Untersuchungen von Forsling über die bunten Erden der Cerit- und Yttererdengruppe bleiben.[359, 360, 462, 475, 571])

In ein ganz neues Stadium trat die Entwicklung der Forschung, als zu dem Interesse, das die Wissenschaft an der Chemie der seltenen Erden nahm, die Bedürfnisse der Technik hinzukamen. Im Jahre 1884 nahm Auer von Welsbach seine ersten Patente, die die Verwertung der seltenen Erden für die Zwecke einer Intensiv-Gasbeleuchtung im Auge hatten. Die erfolgreiche gewerbliche Ausbeutung der Ideen Auers wurde aber erst möglich, nachdem es gelungen war, ergiebige neue Quellen für die Gewinnung des Thoriums und des Cers zu erschließen, der beiden Stoffe, die die Gasglühlichtindustrie nach mannigfachen Vorversuchen endgültig zur Imprägnierung ihrer Glühstrümpfe verwendet. Bis dahin war man ausschließlich auf die seltenen und kostbaren nordischen Mineralien Thorit und Cerit angewiesen. Jedoch mußte naturgemäß die plötzlich außerordentlich gesteigerte Nachfrage nach diesen Mineralien bei der verhältnismäßig geringen Ergiebigkeit der Fundorte ihren Preis derart steigern, daß die Rentabilität des neuen Industriezweiges dadurch völlig in Frage gestellt schien. Diese Hauptschwierigkeit der Materialbeschaffung wurde durch die Entdeckung der

gewaltigen Lager von Monazitsand an den Küsten Brasiliens und von Nord- und Süd-Carolina völlig gehoben. Die Erschließung ergiebiger Quellen für die Gewinnung seltener Erden und die mannigfachen Anregungen, die die Entwicklung der neuen Industrie darbot, wirkten in hohem Maße befruchtend auch auf die wissenschaftliche Forschung ein. Der Überfluß an Rohmaterial, welches in überwiegender Menge Ceriterden enthält, kam in erster Linie der Chemie dieser Gruppe zugute, so daß die Chemie des Cers, des Praseodyms, Neodyms und Lanthans durch die Arbeiten der neuesten Zeit im wesentlichen als abgeschlossen betrachtet werden darf. Diese Arbeiten haben zunächst die Scheidungsmethoden der Ceriterden zu einem bemerkenswerten Grade der Vervollkommnung gebracht und hiermit im Zusammenhange die völlige oder doch annähernd vollständige Reindarstellung derselben gelehrt. So sind die Spezialmethoden zur Abscheidung des Cers, besonders nach den Untersuchungen von Brauner[258, 608, 609]), von Wyrouboff und Verneuil[421, 422, 450, 477]) und von Droßbach[623]) als kaum mehr verbesserungsbedürftig zu bezeichnen. Auch die Scheidung und Reindarstellung von Praseodym, Neodym und Lanthan ist heute, falls man genügende Mengen von Ausgangsmaterial zur Verfügung hat, eine, wenn auch immer noch sehr mühevolle, so doch gut durchführbare Aufgabe geworden. Dieser Erfolg ist hauptsächlich der Vervollkommnung der von Mendelejeff und Auer begründeten Methode der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate zu verdanken, eine Methode, die in Deutschland besonders von Droßbach[585]), in Frankreich von Demarçay[496]) und von Urbain und Lacombe[626, 639]) ausgearbeitet wurde. Mit dieser analytischen Aufgabe ging Hand in Hand eine detaillierte Durchforschung der Chemie der Ceritelemente. Durch die Atomgewichtsbestimmungen Auer[621]), Jones[465, 579]), von Wyrouboff und Verneuil[422]), Brauner[535, 536, 538, 581, 609]), v. Scheele[534]) wurde diese wichtigste Konstante für die vier Elemente Cer, Praseodym, Neodym, Lanthan mit hoher Genauigkeit endgültig festgestellt. Als besonders wichtig sei auch erwähnt, daß es Muthmann[557, 656, 657, 658]) und seinen Schülern gelang, durch Schmelzelektrolyse der Chloride die Metalle der Ceriterden in großem Maßstabe abzuscheiden und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zu studieren. Dieses gründliche Studium der Ceriterden hat in neuester Zeit mehrfach zu Zweifeln bezüglich ihrer Einheitlichkeit geführt. So hat zuerst Brauner[388]) die Ansicht ausgesprochen, daß dem Cer unter Umständen ein verwandtes Element (Metacer) anhafte. Diese Frage ist bisher nicht völlig geklärt, wohl aber läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß die Angaben von Schützenberger und Boudouard[385, 386, 405, 418, 426, 428]), die in zahlreichen Arbeiten aus den Jahren 1895 bis 1897 den Nachweis zu führen suchten, daß das Cer uneinheitlich sei, irrtümlich sind, nachdem besonders durch die Arbeiten von Wyrouboff und Verneuil[427, 429]) erwiesen ist, daß Verunreinigungen mit Yttrium einerseits, mit Thorium andererseits die Spaltbarkeit des Cers vortäuschten. Ähnliches gilt von der ebenfalls von Schützenberger behaupteten Spaltbarkeit des Lanthans, wie Brauner und Pavlicek[581]) 1902 zeigten. Schließlich können auch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit die von Auer entdeckten Komponenten des Didyms, Praseodym und Neodym, als einheitliche Stoffe betrachtet werden. Mit Bezug auf das Neodym sind hierfür erschöpfende Fraktionierversuche von Demarçay[443]) (1898) und eine erneute im größten Maßstabe ausgeführte Darstellung von Auer[621]) (1903) ausschlaggebend. Andererseits ist auch die

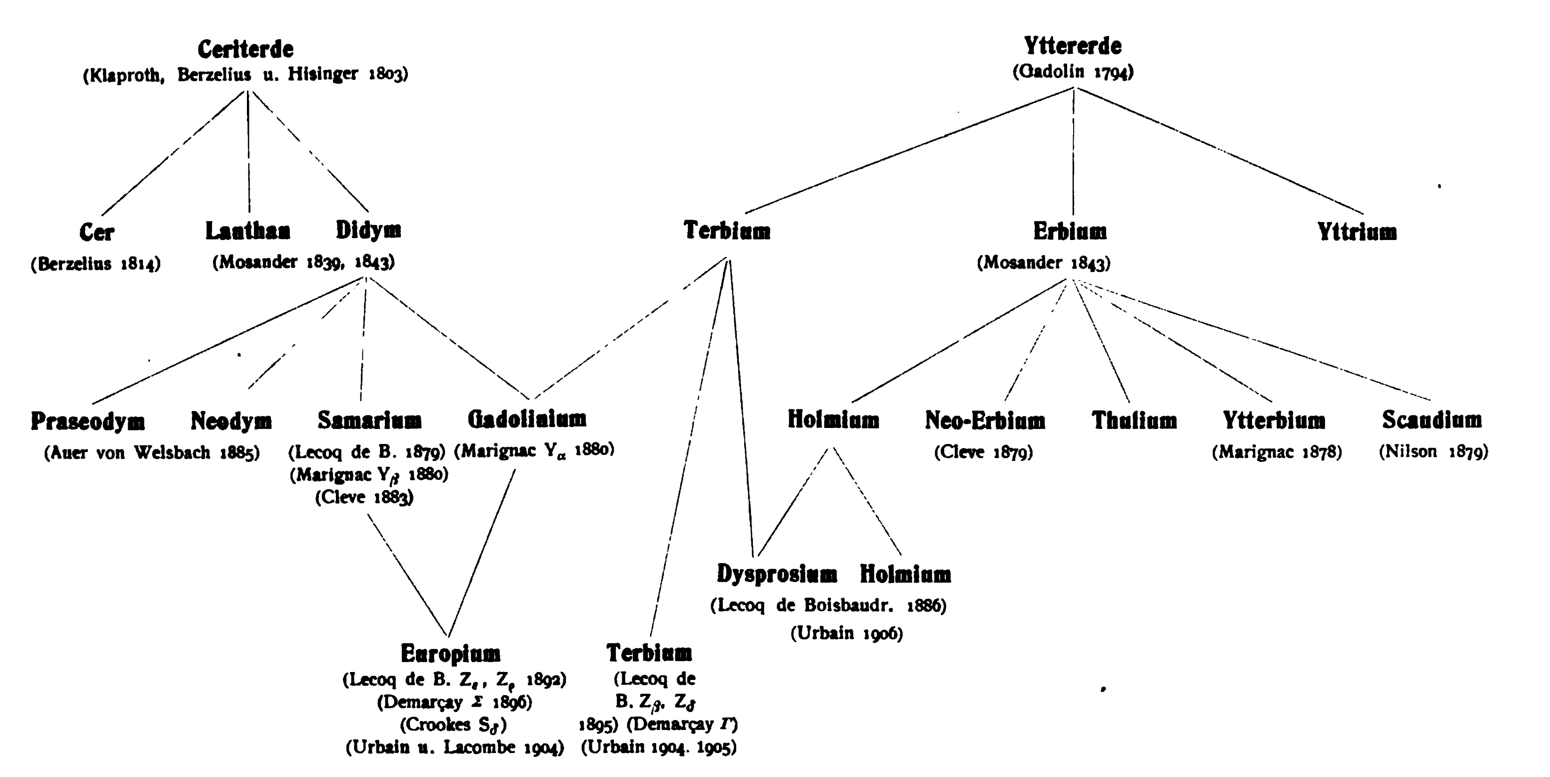
Einheitlichkeit des Praseodyms, welche von Bettendorf[342]), von Schottländer[356]) und zuletzt von Böhm[492, 498]) in Zweifel gezogen wurde, durch die neueren Arbeiten von Auer, Jones, Brauner und v. Scheele ziemlich sicher gestellt.

Auch das Samarium kann heute als wohldefiniertes Element gelten, nachdem Demarçay[402, 496]), wie bereits erwähnt, 1896 die neue Erde Σ aus dem alten Samarium Cleves abgeschieden hatte. Letztere erwies sich nach Untersuchungen von Demarçay[543]) aus dem Jahre 1901 als identisch mit dem von Lecoq de Boisbaudran[357]) auf Grund spektroskopischer Beobachtungen vorhergesagten neuen Erden Z_ε, Z_ζ, sowie mit der von Crookes angekündigten Erde S_δ. Sie zeigte alle Charakteristika eines einheitlichen Stoffes und erhielt den Namen Europium. Die Entdeckung dieses Elements führt hinüber zur Betrachtung der modernen Entwicklung der Yttererdenforschung. Auf diesem Gebiete ist bis in die neueste Zeit hinein noch vieles unsicher. Die farblosen Erden des Scandiums, Gadoliniums, Yttriums, Ytterbiums schienen mit einiger Gewißheit als einheitlich erkannt zu sein, wogegen die bunten Erden des Erbiums, Holmiums, Thuliums, bis heute noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden sind. Das Gadolinium Marignacs, von Lecoq de Boisbaudran 1890, von Bettendorf 1892 eingehend studiert, ist erst von Demarçay[402]) 1896 einerseits von Europium, andererseits von den Terbinerden endgültig getrennt worden. Dieser Erfolg ist der systematischen Fortbildung der auf der fraktionierten Kristallisation beruhenden Methoden durch Demarçay und seinen Schüler Urbain zu verdanken. Demarçay[496, 497]) führte durch Anwendung der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in stark salpetersaurer Lösung ein neues, sehr wirksames Verfahren ein, während Urbain die Äthylsulfate[437, 444, 502]) und die Acetylacetonate[439, 467, 563]) mit Erfolg fraktionierte. In Fortbildung des Demarçayschen Verfahrens haben schließlich jüngst Urbain und Lacombe[626, 639]) durch eine sinnreiche Modifikation, bestehend in dem Zusatze eines den Erdnitraten isomorphen Metallnitrats (Wismutnitrat) Samarium, Europium und Gadolinium verhältnismäßig leicht in völliger Reiheit darstellen können. Die Atomgewichte dieser drei Elemente sind durch Urbain mit großer Genauigkeit bestimmt worden. Auch das Problem des Terbiums ist in jüngster Zeit durch Urbain gelöst worden, indem es ihm gelang, das Oxyd dieses Elements, welches nur in sehr geringer Menge in den Gemischen der Yttererden vorkommt, in reinem Zustande zu isolieren. Auch das Dysprosium konnte von demselben Forscher in reinem Zustande isoliert werden.[723]) Diese Erfolge auf dem analytisch am allerschwierigsten zu behandelnden Gebiete der Yttererden lassen erwarten, daß auch die völlige Entwirrung der Erbinerden in nicht zu ferner Zeit gelingen wird. Bei dieser Aufgabe wird der Chemiker der ständigen kontrollierenden Beihilfe des photographierenden Spektroskopikers nicht entbehren können, denn gerade die Erfahrungen der letzten Zeit haben auf das deutlichste gezeigt, daß die Anwendung der spektrographischen Methode eine notwendige Ergänzung der chemischen Arbeit auf diesem schwierigsten analytischen Gebiete bildet, und zwar wird man in dieser Beziehung das Hauptaugenmerk auf ein vergleichendes Studium des meist sehr charakteristischen ultravioletten Teiles der Bogenspektra richten.

Eine Anregung für die endgültige Reindarstellung der Yttererden wird auch die Technik geben, welche schon jetzt nach Erden von ganz bestimmten Eigenschaften für die Beleuchtungstechnik verlangt (Nernstlampe).

Die Scheidung und Reindarstellung der seltenen Erden kann aber für

Schema zur Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden.



Anmerkung: Die Elemente sind so angeordnet, daß ihre gegenseitigen Beziehungen und der Grad ihrer Verwandtschaft, der sich in der Reihenfolge ihrer Abscheidung bei der Fraktionierung kundgibt, zum Ausdruck kommt.

den Chemiker nicht das Endziel auf diesem Gebiete bedeuten, vielmehr wird mit ihr Hand in Hand ein sorgfältiges Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glieder dieser merkwürdigen Stoffgruppe gehen müssen. In dieser Beziehung ist noch ein weites Arbeitsfeld offen. Es wird dann vielleicht möglich sein, den Elementen der seltenen Erden mit größerem Erfolge und mit größerer Berechtigung einen Platz im periodischen System der Elemente anzuweisen als es auf Grund unserer heutigen Kenntnisse möglich ist. (Siehe unter „Die Atomgewichte der Elemente der seltenen Erden“.)

Schließlich sei noch der Anregung gedacht, die in neuester Zeit die Forschung auf diesem Gebiete durch die Entdeckung der radioaktiven Stoffe erfahren hat. In dieser Beziehung braucht nur daran erinnert zu werden, daß die radioaktiven Vorgänge und Erscheinungen bisher ausschließlich an solchen Stoffen beobachtet worden sind, die in Gemeinschaft mit seltenen Erden in der Natur vorkommen.

2. Das Vorkommen der seltenen Erden.

(Siehe: „Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche“ von Johannes Schilling, München und Berlin 1904 bei R. Oldenbourg.) Die Cerit- und Yttererden sind auf der Erdoberfläche ziemlich verbreitet, jedoch finden sich die Mineralien, die vorwiegend seltene Erden führen, in größerer Menge nur an bestimmten Orten. Das klassische Land der Fundorte solcher Mineralien ist die Skandinavische Halbinsel, daher ist der Erforschung der seltenen Erden von jeher in Schweden und Norwegen ein besonderes Interesse entgegengebracht worden. Außerdem finden sich in Europa noch ergiebige Quellen im Ural (Ilmengebirge). Von nichteuropäischen Fundorten sind als besonders wichtig die Vorkommen in den Vereinigten Staaten (Nord- und Süd-Carolina, Virginia, Idaho, Colorado, Texas) und in Südamerika in erster Linie Brasilien zu erwähnen. Außerdem kommen noch gewisse begrenzte Gebiete in Australien in Betracht. Wo seltene Erden führende Mineralien sich primär finden, ist das Muttergestein stets Urgestein oder altes Eruptivgestein, insbesondere Granit. Die Verbreitung, die die seltenen Erden als Gemengteil nordischer Granite haben, ist daher leicht erklärlich (Phipson[403])). In geringen Beimengungen scheinen seltene Erden in vielen Mineralien vorzukommen. Cossa konnte dieselben z. B. im Apatit, im Pyromorphit, auch im Marmor, Horner im Scheelit nachweisen. Für eine sehr weite Verbreitung der seltenen Erden würde die allerdings der Nachprüfung werte Beobachtung von Cossa sprechen, daß seltene Erden in Pflanzenaschen und auch im Harn und in den Knochen vorkommen.[112, 119, 150, 177, 198]) Bemerkenswert ist eine neuere Beobachtung von Humphreys[681]), der Yttererden im Flußspat fand.

Im folgenden werden die wichtigsten Mineralien der seltenen Erden namhaft gemacht. Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, enthalten sie sämtlich die Erden niemals vereinzelt, sondern stets gruppenweise, meist aber doch so, daß entweder die Ceriterden oder die Yttererden vorwiegen. Die für den Gehalt an den beiden Gruppen von den Analytikern angegebenen prozentischen Zahlen sind zweifellos stets ungenau, da wir über quantitative Trennungsmethoden auf diesem Gebiet nicht verfügen. Noch viel weniger sind wir im allgemeinen unterrichtet über den absoluten Betrag, mit dem sich die einzelnen Elemente der seltenen Erden am Aufbau der verschiedenen Mineralien beteiligen. Ein begründetes Urteil hierüber kann von Fall zu Fall nur das

Resultat der Fraktionierung liefern. Gute Anhaltspunkte erhält man außerdem durch die Beobachtung der relativen Intensitäten der Spektrallinien im Spektrogramme des Erdgemisches. Durchaus irrtümlich ist jedenfalls die von Nordenskiöld[269, 361]) früher vertretene Ansicht, die verschiedenen Mineralien enthielten die einzelnen Yttererden stets im gleichen relativen Mengenverhältnis. Wir wissen im Gegenteil, daß der relative Betrag der einzelnen Erden in den verschiedenen Mineralien in den weitesten Grenzen schwankt, eine Tatsache, die für die Auswahl des Materials zum Zwecke der Herstellung einer bestimmten Erde von größter Bedeutung ist. Ein wesentlicher Fortschritt in der Analyse der seltene Erden enthaltenden Mineralien besteht darin, daß man das Erdgemisch mit Kaliumsulfat in 2—3 Fraktionen zerlegt und nicht nur die Menge, sondern auch das mittlere Atomgewicht jeder Fraktion bestimmt.

a) Mineralien, die vorzugsweise Ceriterden enthalten.

Cerit. Der klassische Fundort ist die Bastnäsgrube bei Ryddarhyttan in Schweden. Der Cerit tritt meist derb auf, Kristalle sind selten. Härte 5 bis 6, spez. Gewicht 4,9—5. Der Cerit ist im wesentlichen ein wasserhaltiges Silicat der Ceriterden, von denen er 60—70 Proz. enthält. Nebenbestandteile: Eisen, Calcium, Yttererden. Er wird durch Salzsäure vollständig zersetzt.

Orthit (Allanit) ist außerordentlich weit verbreitet. Hauptsächlichste Fundorte sind in Schweden Arendal, Hitteröe, Stockholm, ferner Grönland, Miask im Ural, die Vereinigten Staaten (Pennsylvanien, New York, Nord-Carolina, Virginia), in Deutschland der Laachersee, Baden, Thüringen, der Plauensche Grund bei Dresden, Schlesien usw. Orthit kommt meist in derben Aggregaten vor, ferner als Gemengteil in vielen Graniten, Dioriten und Gneisen. Kristalle sind selten. Kristallform monoklin. Isomorph mit Epidot. Orthit ist ein Ceriterden-Aluminiumsilicat. Der Gehalt an seltenen Erden beträgt etwa 16—25 Proz. Nebenbestandteile sind Yttererden (bis 8 Proz.), auch Thorerde, Eisen, Calcium. Härte 5,5—6, spez. Gewicht 3—4. Der Orthit ist durch Salzsäure aufschließbar.

Monazit. Der Monazit ist ein über die ganze Erdoberfläche weit verbreitetes Mineral. Man findet ihn im Urgestein und in alten Eruptivgesteinen fast überall. Ganz besondere Bedeutung hat er als Rohmaterial für die Gasglühlichtindustrie gewonnen. Für diesen Zweck kommt jedoch nicht das reine Material in Betracht, sondern nur die monazithaltigen Schwemmsandablagerungen, die sich im Sande der Flüsse und längs der Seeküste vorzugsweise in Brasilien und in den Vereinigten Staaten in Nord- und Süd-Carolina finden (näheres hierüber siehe unter Thorium). Der Monazit kristallisiert monoklin. Härte 5, spez. Gewicht 4,9—5,3. Seine Farbe ist hellgelb oder rot bis rotbraun. Er ist ein Orthophosphat der Ceriterden, also $(Ce, Di, La) \cdot PO_4$. Sein Gehalt an Ceriterden schwankt meist zwischen 50 und 70 Proz., daneben enthält er wohl stets einige Prozente an Yttererden und wie es scheint auch als selten fehlenden Bestandteil Thorium in wechselnden Mengen bis zu 18 Proz. ThO_2. Ob der Thoriumgehalt nur auf eine Verunreinigung mit Thorit zurückzuführen ist oder ob er ein Bestandteil des Minerals selbst ist, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden.

Äschynit. Hauptvorkommen: Miask im Ural, in Norwegen Hitteröe. Kristallisiert rhombisch. Spez. Gewicht 4,9—5,2. Farbe braun bis schwarz. Er ist ein Niobat (Titanat) der Ceriterden (durchschnittlich 20 Proz.) und des Thoriums (gegen 20 Proz.). Nebenbestandteil Yttererden (1—5 Proz.).

Es sind dies die wichtigsten und am häufigsten vorkommenden Mineralien, die vorwiegend Ceriterden enthalten. Außerdem seien noch folgende seltenere genannt:

Yttrocerit, selten vorkommend, im wesentlichen ein Fluorid des Calciums und der Cerit- und Yttererden.

Fluocerit, wahrscheinlich ein Oxyfluorid der Ceriterden, mit 81 bis 83 Proz. Ceriterden neben einigen Prozenten Yttererden.

In die Gruppe der Fluorcarbonate gehören:

Bastnäsit und Tysonit, mit einem Gehalte von durchschnittlich 70 Proz. Ceriterden.

Parisit, ein Calciumfluorcarbonat mit 50—60 Proz. Ceriterden.

Rabdophan, ein wasserhaltiges, sehr selten vorkommendes Phosphat mit 50—60 Proz. Ceriterden neben 8—9 Proz. Yttererden.

Von selteneren Silicaten ist der norwegische

Melanocerit, mit etwa 45 Proz. Ceriterden und 9 Proz. Yttererden und aer ihm verwandte grönländische.

Steenstrupin zu erwähnen, der neben größeren Mengen von Cerit- und Yttererden auch einige Prozente Thorerde enthält. Die Basen sind hier an Kieselsäure und Niobsäure (Tantalsäure) gebunden.

Tritomit, ein Silicat mit einem Gehalte von 40—60 Proz. Ceriterden, kleineren Mengen Yttererden, Thorerde und Zirkonerde.

Tscheffkinit, ein titansaures (kieselsaures) Salz der Ceriterden (20 bis 40 Proz.). Vielleicht dem Yttrotitanit analog zusammengesetzt, mit wechselndem Thoriumgehalt und wenig Yttererden. Sehr selten ist der

Lanthanit, ein basisches Lanthancarbonat.

b) Mineralien, die vorzugsweise Yttererden enthalten.

Gadolinit (Ytterbit). Der Gadolinit ist eines der am häufigsten vorkommenden yttererdereichen Mineralien. Fundorte in Norwegen, besonders die Insel Hitteröe, in Schweden Ytterby und Fahlun, in den Vereinigten Staaten Colorado und Texas, in Deutschland der Harz und Schlesien. Härte 6 bis 7, spez. Gewicht 4—4,5. Farbe schwarz. Der Gadolinit ist ein basisches Silicat der Yttererden, des Eisens und Berylliums, enthaltend durchschnittlich 40—48 Proz. Yttererden und 5—10 Proz. Ceriterden. Unter den Yttererden herrschen in diesem Mineral stets die farblosen Erden vor. Die Ceriterden enthalten sehr wenig Praseodym. Der Gadolinit ist mit Salzsäure aufschließbar.

Yttrialith, ein Silicat der Yttererden (43—46 Proz.) und des Thoriums (10—12 Proz.), enthält außerdem 6—8 Proz. Ceriterden. Vorkommen in Texas.

Xenotim. Der Xenotim ist ein Phosphat der Yttererden und entspricht in seiner Zusammensetzung dem Monazit. Er ist weit verbreitet. Die Hauptfundorte befinden sich in Norwegen, in Nord-Carolina und in Brasilien. Kristallsystem quadratisch; ähnelt sehr dem Zirkon, mit dem er fast stets zusammen auftritt. Farbe gelb bis rot oder rotbraun. Härte 4,5, spez. Gewicht 4,45—4,7. Der Gehalt an Yttererden beträgt durchschnittlich 60 Proz., und zwar sind die bunten Erden stärker vertreten als im Gadolinit. Nebenbestandteile sind Kieselsäure, Calcium, Aluminium, Uran, einige Prozente Ceriterden und stets 1—3 Proz. Thoriumoxyd.

Die nun folgenden Yttererdemineralien sind chemisch dadurch charakterisiert, daß sie sämtlich Niobsäure, Tantalsäure, Titansäure enthalten, so daß

bald die eine bald die andere Säure vorherrscht, daneben findet sich in fast allen auch Zirkonsäure und Kieselsäure. Als ständige Begleiter dieser Säuren sind ferner. Wolframsäure, Zinnsäure und Uransäure zu nennen, so daß die chemische Zusammensetzung aller dieser Mineralien eine sehr komplizierte ist und die Analyse sowie die Ableitung einer rationellen Formel meist großen Schwierigkeiten begegnet.

Fergusonit. Hauptvorkommen: Norwegen (Arendal), Schweden (Ytterby), Grönland, Vereinigte Staaten (Massachusets, Nord-Carolina, Texas), Ceylon. Kristallsystem quadratisch. Farbe braun bis schwarz. Härte 5,5—6, spez. Gew. 5,8—5,9. Ein Niobat (Tantalat) mit ungefähr 40 Proz. Yttererden, bis 10 Ceriterden, bis 3 Proz. Thorerde, ferner Zirkonerde, Uransäure (Helium); dem Fergusonit chemisch nahe verwandt ist der Sipylit.

Yttrotantalit. Vorkommen: Norwegen, Schweden, Ural, ist ein Tantalat (Niobat) der Yttererden (20—30 Proz.) des Calciums und Eisens. Außerdem Wolframsäure, Uransäure, Zinnsäure, Helium.

Samarskit. Vorkommen: Miask im Ural, Canada, Connecticut, Nord-Carolina. Härte 5—6, spez. Gewicht 5,6—5,8. Farbe schwarz. Ein Niobat (Tantalat) der Yttererden (12—20 Proz.), des Eisens und Calciums. Ceriterden bis 5 Proz., Thorerde 1—3 Proz., Zirkonsäure, Uransäure.

Polykras. Vorkommen: Norwegen, Schweden, Canada, Nord- und Süd-Carolina. Ein Niobat, Titanat, Tantalat der Yttererden (20—30 Proz.) und des Eisens, Uransäure.

Euxenit. Vorkommen: Norwegen (Hitteröe, Brevig), Nord-Carolina, Afrika (Swaziland). Härte 6,5, spez. Gewicht 4,6—5. Farbe rötlichbraun bis schwarz. Kristalle sind selten. Rhombisch. Niobat (Tantalat), Titanat der Yttererden (20—30 Proz.), Ceriterden (3—5 Proz.) des Eisens und Urans. (Wenig Zirkonerde und Thorerde). Aus dem Euxenit wurde von K. A. Hofmann und Prandtl[540]) die noch nicht näher charakterisierte Euxenerde isoliert.

Vorstehende Aufzählung enthält nur solche Mineralien, die Cerit- oder Yttererden mit als basische Hauptbestandteile enthalten. Außerdem finden wir aber die seltenen Erden auch als untergeordnete Bestandteile in einer Reihe von Mineralien, von denen hier einige aufgeführt werden mögen:

Die Gruppe der Uranate enthält neben größeren Mengen Thorerde stets geringere Mengen seltener Erden, so der Uraninit (Uranpecherz), der Cleveit, der Bröggerit und Nivenit. Auch die Tantalate, Niobate und Titanate, die als Hauptbestandteil andere Basen enthalten, scheinen stets seltene Erden in geringer Menge zu führen, so enthält der Perowskit, ein Calcium-Titanat (Niobat), bis 5 Proz. Cerit- und Yttererden, ebenso der Pyrochlor, ein Titanat (Niobat) des Calciums und Eisens, der Yttrotitanit (Keilhauit), vom Titanit (Calciumtitanatsilicat) durch seinen Gehalt an Yttererden (6—9 Proz.) unterschieden. Auch die sogenannten Columbite (Niobit, Tantalit) enthalten häufig geringe Mengen seltener Erden. In den spezifischen Thorium- und Zirkoniummineralien Thorit, Zirkon, Alvit, Eudyalit usw. kommen solche ebenfalls vor.

3. Allgemeine chemische Charakteristik der seltenen Erden.

Die große Ähnlichkeit des Verhaltens der einzelnen Glieder der Cerit- und Yttererden rechtfertigt es, wenn im folgenden zunächst ein Überblick über

das chemische Verhalten der ganzen Gruppe gegeben wird. Die höhere Oxydationsstufe des Cers, in der dieses Element vierwertig auftritt, findet hier nur ausnahmsweise Berücksichtigung. Es ist in dieser Form mit den trivalenten Elementen nicht direkt vergleichbar und wird deshalb bei Gelegenheit der speziellen Besprechung der Chemie des Cers abgehandelt.

Metalle. Die Oxyde der Cerit- und Yttererdenelemente sind schwer reduzierbar, ihre Bildungswärmen geben hierfür einen Maßstab. Folgende Tabelle, nach Muthmann und Weiß[656]), gewährt einen Überblick über die Bildungswärmen der Ceriterden im Vergleich zu denen des Magnesium- und des Aluminiumoxyds:

1 g entwickelt	Bildungswärmen pro Molekül		Bildungswärmen pro Äquivalent	
Mg . . . 5870,8 cal	MgO	143,0 cal	$1/2$ MgO . .	71,5 Cal
Al. . . . 7140 „	Al_2O_3	385,6 „	$1/6$ Al_2O_3 .	64,3 „
Ce . . . 1603,2 „	CeO_2	224,6 „	$1/4$ CeO_2 . .	56,1 „
Pr . . . 1466,8 „	Pr_2O_3	412,4 „	$1/6$ Pr_2O_3 .	68,7 „
Nd . . . 1506,0 „	Nd_2O_3	435,1 „	$1/6$ Nd_2O_3 .	72,5 „
La. . . . 1602,1 „	La_2O_3	444,7 „	$1/6$ La_2O_3 .	74,1 „
Mischmetall*) 1655,5 „	Me_2O_3 + 40 % CeO_2	535,9 „	$1/6{,}8$ Me_2O_3	78,8 „

Die Werte für die Bildungswärmen der Ceritoxyde sind also nicht allzu verschieden von denen für die Bildungswärmen des Aluminium- und Magnesiumoxyds. Es ist daher verständlich, wenn eine erfolgreiche Reduktion zu Metall nur durch Schmelzelektrolyse gelingt, wie sie zuerst von Hillebrand und Norton[133]) und in jüngster Zeit von Muthmann, Hofer und Weiß[557, 656]) ausgeführt worden ist. Frühere Versuche von Mosander[19]), Beringer[38]) und Woehler[22, 101]), bei denen Natrium oder Kalium als Reduktionsmittel verwandt wurden, haben wohl niemals reine Metalle geliefert, Aluminium oder Magnesium führen praktisch ebenfalls nicht zum Ziele, insofern, falls überhaupt eine durchgreifende Reduktion eintritt, niemals regulinische Metalle erhalten werden (Winkler[341, 351]) und Schiffer[403])). Durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride sind Cer, Neodym, Praseodym, Lanthan und Samarium in großem Maßstabe dargestellt worden. Die Metalle sind weiß bis schwach gelblich, glänzend und ziemlich widerstandsfähig an der Luft. Am veränderlichsten ist das Lanthan, welches auch in dieser Beziehung als das positivste Metall der ganzen Reihe den Erdalkalimetallen am nächsten steht. Der Härte nach besteht folgende Ordnung:

Pb, Sn, Ce, La, Zn, Nd, Pr, Sm;

die spezifischen Gewichte sind folgende:

Ce	La	Nd	Pr
7,0424	6,1545	6,9563	6,4754;

Schmelzpunkte:

Ce	La	Nd	Pr
623°	810°	840°	940°.

Die hohen Verbrennungswärmen der Metalle der seltenen Erden lassen auf ihre hohe Reduktionskraft schließen. Tatsächlich wird eine große Reihe von Oxyden (Fe_2O_3, NiO, CoO, Cr_2O_3, WO_3, UO_3, V_2O_5, Nb_2O_5,

*) Mischmetall wird das Gemisch der Ceritmetalle genannt.

Ta_2O_5) durch das Mischmetall, d. h., das aus den gemischten Ceriterden erhaltene Metall, glatt reduziert (Weiß und Aichel[685])).

Die Metalle der Ceriterden vereinigen sich mit Aluminium, Magnesium, Zink zu Legierungen, Cer bildet auch Amalgame mit Quecksilber (Muthmann, Hofer u. Weiß[557]), Muthmann u. Beck[657])).

Hydride. Die Metalle der seltenen Erden absorbieren in der Hitze lebhaft Wasserstoff. Man erhält die Hydride durch Reduktion der Oxyde mit Magnesium im Wasserstoffstrome sowie durch Einwirkung von Wasserstoff auf die Metalle bei Temperaturen zwischen 200 und 300°. Muthmann und Beck nehmen die allgemeine Formel RH_3 an, während Winklers frühere Resultate für RH_2 sprechen (Winkler[841, 851]), Matignon[522, 524, 526]), Muthmann u. Kraft[604]), Muthmann u. Beck[658])).

Nitride. Die Nitride entstehen aus den Metallen oder dem Reduktionsgemisch der Oxyde mit Magnesium durch Einwirkung von Stickstoff oder aus den Carbiden durch Einwirkung von Ammoniak. Ihre Zusammensetzung folgt der Form RN (Matignon[522, 524]), Moissan[518, 523, 526]), Muthmann und Kraft[604]), Muthmann u. Beck[658])).

Carbide. Die Carbide bilden sich verhältnismäßig leicht durch elektrolytische Reduktion der Oxyde bei Gegenwart von Kohle. Sie zersetzen sich mit Wasser, hauptsächlich unter Bildung von Acetylen, doch enthält das Gasgemisch stets auch Äthylen und Methan. Die Zusammensetzung der Carbide entspricht der Formel RC_2 (Pettersson[393]), Moissan[399, 411, 518, 525]), Moissan und Étard[400]), Sterba[566, 664])).

Oxyde. Die Elemente der seltenen Erden treten in ihrer stabilen Oxydationsstufe dreiwertig auf (siehe den Abschnitt über die Wertigkeit und die Atomgewichte); die Oxyde haben also die allgemeine Formel R_2O_3, dagegen folgt das stabile Oxyd des Cers der Formel CeO_2, während das Oxyd Ce_2O_3 als solches instabil ist. Die Salze des vierwertigen Cers sind jedoch verhältnismäßig unbeständig und gehen durch Reduktion leicht in die des dreiwertigen über. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Praseodym, jedoch ist das Dioxyd PrO_2 von weit geringerer Beständigkeit, als das Cerdioxyd; es vermag nur unter ganz besonderen Bedingungen salzbildend zu fungieren (Brauner[440, 537])). Auch das Neodym scheint zur Bildung eines unbeständigen höheren Oxyds befähigt zu sein (Brauner[538]), Wägner[680])). Schließlich ist ein stabiles höheres Oxyd noch beim Terbium bekannt.

Die Oxyde der Cerit- und Yttererden sind Basen von mittlerer Stärke, kaum löslich in Wasser und nicht flüchtig. Sie sind, bei niedriger Temperatur hergestellt, amorph und zeigen im allgemeinen erst bei hoher Temperatur Neigung, in den kristallinischen Zustand überzugehen. Die Oxyde R_2O_3 sind sämtlich in Säuren löslich, auch im starkgeglühten Zustande, jedoch ist die Geschwindigkeit ihrer Angreifbarkeit in hohem Maße von der Art ihrer Darstellung und der Glühtemperatur abhängig. Die durch Erhitzen des Hydroxyds erhaltenen Oxyde sind nach Aussehen und Reaktionsfähigkeit verschieden von den aus dem Oxalat oder dem Nitrat gewonnenen. Das Auftreten verschiedener Modifikationen der Oxyde ist gerade für die seltenen Erden sehr charakteristisch, wahrscheinlich handelt es sich in diesen wie in ähnlichen Fällen um verschieden hoch polymerisierte Produkte (Wyrouboff u. Verneuil[460, 466, 467, 473, 607]), Theorie der kondensierten und komplexen Oxyde).

Basizität. Über die relativen Basizitäten der einzelnen Erden gewinnt man einen Anhaltspunkt aus der Reihenfolge, in der sie sich aus ihren Ge-

mischen abscheiden, wenn man sie nach solchen Verfahren fraktioniert, die auf die Basizitätsdifferenzen gegründet sind, z. B. wenn man die Lösungen einer sukzessiven Fällung mit verdünntem Ammoniak oder anderen Basen unterwirft. Es werden sich unter diesen Umständen die Hydroxyde nach Maßgabe ihrer Basizität nacheinander abscheiden, und zwar so, daß die schwächste Base zuerst, die stärkste zuletzt ausfällt. Einen weiteren Maßstab hat man in der fraktionierten Zersetzung der festen Nitrate durch Erhitzen auf allmählich ansteigende Temperaturen. Bei diesem Verfahren werden sich die Oxyde resp. basischen Nitrate nach Maßgabe der Zersetzungstemperaturen ebenfalls in dem Sinne abscheiden, daß das Nitrat der schwächsten Base bei der niedrigsten Temperatur, d. h. zuerst zersetzt wird. Nach den bei der Ausübung solcher und anderer ähnlicher Fraktionierverfahren erhaltenen empirischen Resultate, kann man die seltenen Erden in folgende Basizitätsreihe ordnen:

Lanthan, Praseodym, Neodym, Cer^{III}, Yttrium, Samarium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Scandium, Cer^{IV}.

Es geht aus dieser Reihenfolge jedenfalls hervor, daß im allgemeinen die Yttererden weniger basisch sind als die Ceriterden, im übrigen steht die gegebene Anordnung nicht definitiv fest, da die Angaben, die sich in der Literatur bezüglich der Reihenfolge der Abscheidung der Yttererden finden, einigermaßen voneinander abweichen. Äußerlich dokumentiert sich die Abstufung der Basizität natürlich am deutlichsten bei den extremen Gliedern der Reihe. Geglühtes Lanthanoxyd zischt beim Löschen mit Wasser wie gebrannter Kalk und zieht ebenso wie die Didymoxyde mit Begierde Kohlensäure aus der Luft an, während sich die Yttererden in dieser Beziehung träger verhalten. Exakte physikalisch-chemische Messungen der relativen Affinitäten stehen noch aus, daß aber die Ceriterden stark positive Basen sind, geht auch aus der Beobachtung hervor, daß ihre Salze mit starken Säuren selbst in verdünntester Lösung bei 25° nicht meßbar hydrolytisch gespalten sind. Die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen bleibt bei gegebener Temperatur mit der Zeit durchaus konstant und ihre invertierende Wirkung auf Zucker ist minimal (Muthmann[457]), Ley[488]), Aufrecht[671])). Hiernach sind die Metalle der seltenen Erden von allen dreiwertigen Elementen die stärksten Basenbildner.

Wie aus der oben mitgeteilten Basizitätsreihe hervorgeht, ist das Cerdioxyd schwächer basisch als sämtliche Oxyde von der Form R_2O_3. Hiermit steht im Einklang, daß das vierwertige Cer den Verbindungen der dreiwertigen Erden gegenüber die Rolle einer Säure zu spielen vermag (Brauner[218])). Es ist kaum zweifelhaft, daß in den natürlich vorkommenden Kombinationen der Ceriterden nicht bloße Mischungen, sondern salzartige Verbindungen des Cers mit den anderen Basen vorliegen, die in ihrem Charakter den Manganiten, Chromiten, dem Chrysoberyll ($Al_2O_3 \cdot BeO$) und ähnlichen salzartigen Oxydkombinationen durchaus vergleichbar sind. Es geht dies sowohl aus den auffallenden Abweichungen der Färbungen hervor, die die gemischten cerhaltigen Oxyde den Einzeloxyden gegenüber zeigen, wie auch aus der Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse. Während reines hochgeglühtes Cerdioxyd in Säuren unlöslich ist, sind die Gemische der Erden, sofern ihr Gehalt an CeO_2 40—50 Proz. nicht überschreitet, in Säuren löslich (Auer[248]), Schottländer[355]), Wyrouboff u. Verneuil[460, 466])). Näheres über die Funktion des Cers in solchen Oxydgemischen siehe unter Cerdioxyd.

Hydroxyde. Ammoniak, Kalilauge, Natronlauge, Schwefelammonium

fällen in der Hitze aus den verdünnten Auflösungen der Erden die Hydroxyde in Form von schleimigen Niederschlägen vollständig, auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Sie sind im Überschusse des Fällungsmittels unlöslich. Bei Gegenwart von Ammoniumacetat ist die Fällung unvollständig (Lecoq de Boisbaudran[345])). Bei Gegenwart von Weinsäure oder Zitronensäure werden die Erden nicht gefällt. Die Angabe von H. Rose (Pogg. Ann. [2] **59**, 112, 1893), die Yttererden verhielten sich in dieser Beziehung abweichend von den Ceriterden, beruht auf einem Irrtum. Die Fällung durch NH_3 findet jedoch beim Sc in der Wärme auch in Anwesenheit von Weinsäure statt. Fällt man die Lösungen der Erden in der Kälte oder in starker Konzentration, so enthalten die Niederschläge stets erhebliche Mengen basischer Salze.

Superoxydhydrate. Hydroperoxyd fällt die neutralen Erdlösungen nicht. Hierin besteht ein Unterschied zum Verhalten des Thoriums und Zirkoniums; dagegen werden sämtliche Erden bei Gegenwart von Alkali als schleimige Superoxydhydrate gefällt (Brauner[218]), Cleve[262])). Dieselben geben schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff ab und werden durch Säuren vollständig reduziert (Melikoff u. Pissarjewski[472, 549])). Da die Cersalze ihrem Verhalten gegen alkalisches Hydroperoxyd ganz besondere und sehr interessante Eigentümlichkeiten zeigen, so sei diesbezüglich auf die spezielle Chemie des Cers verwiesen.

Oxalate. Oxalsäure ist das Hauptgruppenreagens für sämtliche seltenen Erden. Ihre neutralen und sauren Lösungen werden durch Oxalsäure und durch lösliche Oxalate gefällt. Die geringe Löslichkeit der Oxalate bei Gegenwart freier Säure unterscheidet die Gruppe von allen anderen ähnlichen Stoffen. Man isoliert auf diese Weise die Cerit- und Yttererden in ihrer Gesamtheit. Die Oxalate der Ceriterden fallen in der Wärme zuerst klebrig amorph aus, werden aber bald kristallinisch, die der Yttererden sind meist flockig. In konzentrierter Lösung von Ammoniumoxalat sind die Oxalate in der Hitze sämtlich ein wenig löslich und neigen somit zur Bildung komplexer Oxalate. Zirkon- und Thoriumoxalat lösen sich unter diesen Umständen vollständig, ersteres auch in freier Oxalsäure. Hierauf beruht eine Trennung dieser beiden Erden, von denen der seltenen Erden im engeren Sinne (Brauner[449])). In Mineralsäuren sind die Oxalate in verschiedenem Grade löslich. Brauner[449]) vergl. v. Scheele[468]), Muthmann u. Rölig.[455]) Nach den Bestimmungen von Brauner erhält man folgende Löslichkeitsreihe der Oxalate in verdünnter Schwefelsäure, angefangen mit dem leichtest löslichen Oxalat:

+La, Y, Ce, Pr, Nd, Th.–

Gadolinium reiht sich nach Benedicks[491]) zwischen Pr und Nd ein, während das Ytterbium nach Cleve[584]) mit dem leichtest löslichen Oxalat am Anfang der ganzen Reihe stehen würde. Da das Ytterbium eines der negativsten Elemente unter den seltenen Erden ist, so scheint eine strenge Proportionalität zwischen Basizität und Löslichkeit der Oxalate in Säuren nicht zu bestehen. Fällt man die Oxalate aus starksaurer Lösung, so scheiden sich leicht Komplexe aus, in denen ein Teil der Oxalatreste durch andere Säurereste ersetzt ist. Solche Oxalosalze mit gemischtem Anion hat zuerst Job beschrieben (Chloro-, Bromo-, Jodooxalate). (Job[436]) s. a. Cleve[260]), R. J. Meyer u. Marckwald[519]), Wyrouboff[539]), Wyrouboff u. Verneuil[473]), Matignon[545])). Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure werden alle Oxalate oxydiert, wobei Oxalonitrate als Zwischenprodukte entstehen, nur das Thoriumoxalat bleibt unter diesen Umständen unangegriffen (Brauner[449])).

Chloride. Die Chloride der seltenen Erden kristallisieren mit 6 oder

7 Molekülen Kristallwasser. Sie sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, an der Luft zerfließlich. Beim Erhitzen verlieren sie Chlor unter Bildung von Oxychloriden. Die wasserfreien Chloride erhält man durch Eindampfen der Lösungen mit Chlorammonium, durch Erhitzen der Oxyde mit Kohle in Chlorgas oder einfach ohne Kohle im Salzsäurestrom, noch besser durch Einwirkung von Chlor und Schwefelchlorür auf die Oxyde, schließlich durch Erhitzen der Sulfide in Salzsäuregas. Die wasserfreien Chloride sind bei Rotglut schmelzbar, aber schwer flüchtig (Matignon[645, 559, 572]), Matignon u. Bourion[652, 701]), Muthmann u. Stützel[479]), Petterson[373])).

Physikalische Eigenschaften der wasserfreien Chloride nach Matignon.[704])

	La	Pr	Nd	Sm
Dichte	3,947	4,017	4,195	4,465
Schmelzpunkt . . .	907°	818°	785°	686°
Lösungswärme . . .	31,3	33,5	35,4	37,4 cal

Bildungswärme Q_1 nach folgender Gleichung:

M_2O_3 (fest) + 6 HCl (gasförm.) = 2 MCl_3 (fest) + 3 H_2O (fest) + 2 Q_1

	La	Pr	Nd	Sm
Q_1	80,3	73,9	71,6	64,2 cal.

Im allgemeinen sind die Chloride der seltenen Erden zur Bildung stabiler Doppelsalze mit anderen Metallchloriden wenig befähigt. Sie verhalten sich auch in dieser Beziehung wie die Chloride der Erdalkalimetalle. Sie addieren bei Ausschluß von Wasser Ammoniak (Matignon u. Trannoy[689])), Pyridin und zahlreiche andere organische Basen (Jefferson[551, 587]), Hartwell[627]), R. J. Meyer u. Koß[577])), mit denen sie zum Teil auch Doppelsalze bilden. Außerdem zeigen sie eine besondere Neigung, mit den Chloriden schwach elektropositiver Metalle zu labilen Komplexen zusammenzutreten, so mit $HgCl_2$, $PtCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$, $BiCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$ (Marignac[70, 118]), Cleve[125, 126, 128]), Nilson[140]), Frerichs u. Smith[152]), Dehnicke[667])).

Fluoride, Silicofluoride. Die Lösungen der seltenen Erden werden durch lösliche Fluoride, durch Flußsäure, wie durch Kieselfluorwasserstoffsäure als gelatinöse Niederschläge vollständig gefällt (Cleve[153]), Stolba[114])). Hierin liegt ein Unterschied vom Zirkonium, welches lösliche Doppelfluoride bildet.

Cyanide. Über die Existenzfähigkeit der Cyanide der seltenen Erden ist mit Sicherheit nichts bekannt. Wahrscheinlich werden beim Zusatz von Cyankalium zu den Lösungen die Hydroxyde gefällt. Dagegen zeichnen sich die Doppelverbindungen mit Platocyanid durch eine große Beständigkeit und die Bildung farbenprächtiger Kristalle mit lebhaftem Oberflächenschimmer aus; sie ähneln hierin den entsprechenden Komplexen des Bariums, Strontiums, Calciums. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Form $2R(CN)_3 \cdot 3Pt(CN)_2$ mit 18 oder 21 H_2O (Czudnowicz[72, 74]), Lange[78]), Holzmann[79]), Jolin[122]), Cleve u. Höglund[120]), Cleve[125, 128, 207])). In bezug auf die Farbe und das Kristallsystem dieser Verbindungen scheint ein typischer Unterschied zwischen den Gliedern der Cerit- und denen der Yttererden zu bestehen. Die Platocyanide der ersteren kristallisieren monoklin und sind gelb mit blauem Oberflächenschimmer, die der letzteren kristallisieren rhombisch und zeigen kirschrote Farbe mit grünem Metallglanz (Benedicks[491])).

Ferrocyanide. Ferrocyankalium fällt die Cerit- und Yttererden aus. Die Niederschläge bestehen aus Kaliumerdferrocyaniden (Wyrouboff[143]), Cleve[120, 125, 207, 262, 289]) und A. Cleve[584]), Rowland[379])).

Bromate, Jodate. Die Bromate und Jodate der Erden fallen in Form

mikro-kristallinischer Niederschläge vollständig aus. Die Existenz von Chloraten ist fraglich (Holm[582])), dagegen kennt man Perchlorate und Perjodate (Rammelsberg[36]), Holzmann[65, 81]), Marignac[70]), Jolin[122]), Cleve[125, 126, 128, 260])).

Sulfate. Die Sulfate der Ceriterden sind in ihrem Verhalten für die ganze Gruppe außerordentlich charakteristisch. Behandelt man die Oxyde mit Schwefelsäure, so erhält man Lösungen, aus denen je nach der Temperatur verschieden hoch hydratisierte Sulfate auskristallisieren, und zwar scheinen solche mit 12, mit 8 und mit 4 Molekülen Wasser am häufigsten aufzutreten. Durch ihre vorsichtige Entwässerung erhält man Anhydride, die mit Wasser von etwas über 0° außerordentlich stark konzentrierte, übersättigte Lösungen geben. Beim Erwärmen solcher Lösungen kristallisieren die für die betreffende Temperatur stabilen schwerlöslichen Hydrate aus. Die Löslichkeit ist stets eine mit der Temperatur fallende. In hohem Maße kompliziert werden diese Verhältnisse aber durch die typische Neigung der Sulfate zur Bildung übersättigter Lösungen und durch das häufige Auftreten metastabiler Phasen, so daß man die Löslichkeitskurven der Hydrate meist über die Umwandlungspunkte hinaus verfolgen kann. Die Gleichgewichtsverhältnisse in solchen Systemen von Sulfathydraten als Bodenkörper und ihren gesättigten Lösungen erinnern einigermaßen an die beim Calciumsulfat und seinen Hydraten gemachten Beobachtungen (Muthmann u. Rölig[447, 455]), Koppel[674])). Analoge Erscheinungen finden sich bei den Thoriumsulfaten. Bei den Sulfaten der Yttererden dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sich aus Andeutungen schließen läßt, die sich hierüber in der Literatur finden. Bekannt sind bei diesen neben den wasserfreien Verbindungen bisher nur die isomorphe Reihe der Sulfate mit 8 Molekülen Kristallwasser. Isomorph und zwar monoklin kristallisieren die 8-Hydrate des Praseodyms, Neodyms, Yttriums, Gadoliniums, Ytterbiums; das 8-Hydrat des Cers dagegen kristallisiert im rhombischen Systeme. Isomorph sind ferner die 9-Hydrate des Cers und Lanthans, die 5-Hydrate des Cers und Praseodyms. Praktisch ist das geschilderte Verhalten der Sulfatanhydride insofern von großer Bedeutung, als es ein Mittel an die Hand gibt, die seltenen Erden in ihrer Gesamtheit von anderen Stoffen zu scheiden, gerade so wie durch ihre Fällung mit Oxalsäure aus saurer Lösung. Zu diesem Zwecke trägt man die gemischten wasserfreien Sulfate in Eiswasser ein und erhitzt dann die Lösung, wonach die Sulfathydrate auskristallisieren (siehe die Trennungsmethoden). Mit überschüssiger Schwefelsäure bilden sämtliche Sulfate saure Salze, die bei der Erhitzung einen verschiedenen Grad der Beständigkeit zeigen, jedenfalls haften die letzten Spuren überschüssiger Schwefelsäure den normalen Sulfaten, die durch Erhitzen der Oxyde mit Schwefelsäure gewonnen werden, mit großer Hartnäckigkeit an (Wyrouboff[335]), Matignon[561]), Brauner u. Picek[643])). Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Atomgewichte nach der Sulfatmethode. Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen verlieren die normalen Sulfate Schwefelsäure und gehen in die Oxyde über, und zwar erfolgt die Zersetzung um so schwieriger vollständig, je stärker basisch die betreffende Erde ist (Brauner und Pavlíček[535, 581])).

Die Sulfate der seltenen Erden geben mit Alkalisulfaten sämtlich kristallisierte Doppelsulfate, die bei den verschiedenen Erden erhebliche Löslichkeitsdifferenzen zeigen. Im allgemeinen sind die Alkalidoppelsulfate der Ceriterden in konzentrierter Alkalisulfatlösung sehr schwerlöslich, so daß sie sich aus einer solchen vollständig abscheiden, während die Yttererden leichtlöslich sind. Die

Gruppe der Terbinerden nimmt in dieser Bezeichnung eine Mittelstellung ein. Man hat hierin ein Mittel, die beiden Hauptgruppen der Erden annähernd voneinander zu trennen, obwohl eine exakte Scheidung auf diesem Wege nicht möglich ist, weil die Löslichkeiten der Doppelsulfate nicht sprungweise, sondern kontinuierlich nach den Yttererden zu abnehmen (siehe Trennungsmethoden).

Doppelsalze vom Typus der Alaune scheinen bei den seltenen Erden nicht zu existieren (Baskerville u. Moß[647]).

Sowohl die Sulfathydrate als auch die Doppelsulfate der seltenen Erden lösen sich in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat (Urbain[401])).

Nitrate. Die Nitrate aller seltenen Erden sind leicht löslich in Wasser und Alkohol; die der Ceriterden kristallisieren sämtlich mit sechs Molekülen Wasser, während der Wassergehalt der Yttererdennitrate zwischen 3 und 6 Molekülen schwankt. Die Löslichkeit scheint in der Reihe der Ceriterden vom Lanthannitrat an parallel der Abnahme der Basizität zu sinken, innerhalb der Terbinerden beim Gadoliniumnitrat ihr Minimum zu erreichen und dann in der Reihe der Yttererden wieder zuzunehmen. (Siehe unter Scheidung der Terbinerden; Demarçay.[496]) Beim vorsichtigen Erhitzen der Nitrate entstehen zunächst basische Salze. Die Nitrate der Ceriterden sind unlöslich in Wasser, die der Yttererden sind löslich und kristallisationsfähig. Bei stärkerem Erhitzen entstehen unter allen Umständen unlösliche basische Salze („überbasische" Salze) und schließlich die Oxyde. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der speziell die Ceriterden gut kristallisierte und beständige Doppelnitrate mit ein- und zweiwertigen Metallen bilden, die sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren lassen (Bunsen[64])). Für die Trennung der seltenen Erden haben die Ammonium-, Natrium- und Magnesiumdoppelnitrate eine besonders wichtige Bedeutung. Ihre Fraktionierung aus neutraler oder salpetersaurer Lösung ist eine der wirksamsten Methoden für ihre Scheidung. (Siehe das Kapitel über die Trennungen.) Die Beständigkeit der Doppelnitrate scheint in der Reihe der Ceriterden vom Lanthan an parallel der Schwächung der Basizität abzunehmen, also etwa in der Reihenfolge: La, Ce, Pr, Nd, Sm. Doppelnitrate der Terbin- und Yttererden sind bei gewöhnlicher Temperatur kaum mehr zu erhalten.

Phosphate. Die Erden der Cerit- und Yttererdengruppe werden aus ihren Lösungen durch lösliche Phosphate in Form gallertartiger oder flockiger Niederschläge vollständig gefällt.

Carbonate. Sämtliche Erden werden durch Alkalicarbonate in Form neutraler oder basischer Carbonate gefällt. Die Niederschläge sind bei starker Konzentration des Fällungsmittels im Überschusse desselben löslich. Aus solchen Lösungen erhält man kristallisierte Doppelcarbonate. Die Löslichkeit der Ceriterden in 50 Proz. Kaliumcarbonatlösung bildet, mit dem am schwersten löslichen Lanthan beginnend, folgende Reihe: La, Pr, Ce, Nd. In Natrium- und Ammoniumcarbonat sind diese Erden nur wenig löslich, dagegen unterscheiden sich die Yttererden in ihrer Gesamtheit von den Ceriterden durch ihre erheblich größere Löslichkeit in Alkalicarbonatlösung. (Cleve und Höglund[120]), Cleve[128]), Droßbach[530]), R. J. Meyer[672]), Dennis u. Dales[569,574]), Arnold[698])).

Chromate. Neutrale Lösungen der Cerit- und Yttererden werden durch Kaliumchromatlösung in Form kristallisierter oder amorpher, neutraler oder basischer Chromate gefällt. Unter Umständen entstehen auch Alkalidoppelchromate. Die Löslichkeit der neutralen Chromate der seltenen Erden differiert ziemlich stark, so daß sie sich mit Vorteil zu ihrer fraktionierten Schei-

dung verwerten lassen (Krüß u. Loose[365]), Muthmann u. Böhm[492]), Böhm[498])). (Siehe die Trennungsmethoden.)

Acetate. Die neutralen Acetate der Ceriterden sind sehr leichtlöslich und schwer kristallisierbar, die der Yttererden sind etwas schwerer löslich. Durch Natriumacetat werden auch beim Kochen keine basischen Acetate gefällt (R. J. Meyer u. Koß[560]). (Unterschied von Thorium, Zirkonium und Cerisalzen.) Ammoniumacetat löst sowohl die Sulfate, als auch die Doppelsulfate der seltenen Erden auf, auch die Oxalate der Yttererden sind darin löslich (Urbain[401])).

Formiate. Die ameisensauren Salze der Ceriterden sind schwerlöslich, während die der Yttererden sich leicht in Wasser lösen. Als Trennungsmittel sind die Formiate besonders in der Gruppe der Terbinerden verwendet worden, doch bilden die löslicheren Formiate leicht übersättigte Lösungen. (Siehe den Abschnitt über Trennungen.)

Tartrate. Tartrate der seltenen Erden werden aus ihrer neutralen Lösung durch lösliche weinsaure Salze im amorphen Zustande gefällt. Die Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak (siehe unter Hydroxyde).

Acetylacetonate. Acetylaceton verhält sich den seltenen Erden wie auch andern Oxyden von ähnlicher Basizität gegenüber als schwache Säure und bildet mit ihnen schön kristallisierende Salze, deren Fraktionierung aus Alkohol zuerst von Urbain zur Trennung der Yttererden verwandt wurde (Urbain u. Budischofsky[419]), Urbain[431, 502]), W. Biltz[660]), W. Biltz u. Clinch[668]), Hantzsch u. Desch[595])).

4. Die Valenz der seltenen Erden.

In der historischen Einleitung wurden bereits die Gründe angedeutet, die für die Dreiwertigkeit der Cerit- und Yttererden sprechen. Überblickt man die Gesamtheit der chemischen Eigenschaften, so kann man allerdings ein abschließendes Urteil über die Valenz der seltenen Erden nicht gewinnen; es ist sogar zweifellos, daß das chemische Bild mehr Züge aufweist, die den charakteristischen Merkmalen der zweiwertigen Elemente gleichen, als denen der schwach positiven dreiwertigen. Hierauf stützt sich vor allem Wyrouboff, heute wohl der einzige Gegner der Dreiwertigkeit der seltenen Erden, indem er besonders auf folgende Punkte hinweist: Die seltenen Erden sind sehr starke Basen, sie machen aus Ammoniumsalzen schon in der Kälte Ammoniak frei, werden selbst durch schwache Säuren auch nach starkem Glühen gelöst. Ihre Chloride sind sehr schwer flüchtig, ihre Fluoride und Oxalate in Wasser unlöslich. Die wasserfreien Sulfate verhalten sich gegen Wasser und gegen Alkalisulfate ähnlich wie Gips, die Carbide entwickeln mit Wasser vorzugsweise Acetylen und nicht Methan, wie das Aluminiumcarbid usw. (Wyrouboff[335, 408]), Wyrouboff u. Verneuil[467, 473, 607])). Jedoch können solche Argumente für die Frage nach der Wertigkeit nicht ausschlaggebend sein; andernfalls wäre auch ein Zweifel darüber, ob das Lithium den Alkalimetallen oder den Erdalkalimetallen angehört, durchaus berechtigt. Neben solchen Elementen, die als ausgesprochene Typen einer bestimmten Wertigkeitsstufe auftreten, gibt es eine Reihe anderer, die die Charaktere verschiedener Wertigkeitsstufen in sich vereinigen und gewissermaßen die Brücke zwischen ihnen bilden. Hierzu gehören das Lithium, das Beryllium, das Indium und auch die Metalle der seltenen Erden. In solchen Fällen müssen zur Entscheidung der Wertigkeits-

frage die physikalischen Methoden als maßgebend herangezogen werden und zwar in erster Linie die Bestimmung der Dampfdichte und die osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, deren Beweiskraft unanfechtbar ist, falls man die Gültigkeit des Avogadroschen Satzes anerkennt.*)

Was die Verwertung von Isomorphiebeziehungen betrifft, so sind dieselben für die Entscheidung von Wertigkeitsfragen bekanntlich nur mit äußerster Kritik zu benutzen, da Isomorphismus bei nicht analoger Zusammensetzung keine seltene Erscheinung ist. Aus diesem Grunde haben die Beobachtungen von Cossa, daß Didymwolframat mit Calciumwolframat, Didymmolybdat mit Bleimolybdat isomorph ist, kein besonderes Gewicht (Cossa[199, 249, 284]), Cossa u. Zecchini[200]), siehe auch Högbom[250])).

Auch die Tatsache, daß die Silicowolframate der seltenen Erden (Ce, La, Di, Th) mit denen des Calciums kristallographisch übereinstimmen, rechtfertigt nicht die Annahme, daß eine solche Übereinstimmung auch in der chemischen Zusammensetzung bestehen müsse, da bei so komplizierten Molekülen, wie sie die Silicowolframate darstellen, für die kristallographische Form bestimmend in erster Linie der prädominierende Einfluß des großen Säurerestes und erst in zweiter Linie die Natur der Base sein dürfte (Muthmann[457])). Von größerer Bedeutung und zwar im Sinne der Dreiwertigkeit, ist der von Bodman[456]) geführte Nachweis, daß das Wismutnitrat mit den Nitraten der seltenen Erden isomorph ist und mit ihnen ausgedehnte Mischungsreihen bildet, eine Tatsache, die von Urbain und Lacombe bestätigt und zur Trennung der Yttererden praktisch verwendet wurde.[626, 639])

Wie in der historischen Einleitung ausgeführt wurde, hat Mendelejeff 1870 zuerst auf der Grundlage des periodischen Systems der Elemente die Dreiwertigkeit des Cers ausgesprochen und einen Beweis hierfür durch die Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Cers geliefert.[111, 117, 214, 229]) Spätere Feststellungen der spezifischen Wärmen des Cers, Lanthans und Didyms durch Hillebrand bestätigten die Auffassung von Mendelejeff. Das Dulong-Petitsche Gesetz ist also nur bei Annahme der Dreiwertigkeit erfüllt.[133])

Bestimmungen der Dampfdichte von Verbindungen der Cerit- und Yttererden sind bisher noch nicht ausgeführt worden, da dieselben zum Teil zu schwer flüchtig, zum Teil nicht unzersetzt vergasbar sind. Dagegen haben Molekulargewichtsbestimmungen der Chloride und der Acetylacetonate nach der kryoskopischen und der ebullioskopischen Methode eindeutig Resultate ergeben, die für die allgemeine Form MX_3 dieser Verbindungen sprechen (Muthmann[457]), Brauner[514, 586]), Matignon[545]), W. Biltz[660])). Auch die Größenordnung und das Gefälle der elektrischen Leitfähigkeit der Salze in wässriger Lösung entspricht durchaus den bei Salzen anderer dreiwertiger Metalle gemachten Erfahrungen, insbesondere ist die Ostwald-Waldensche Valenzregel bei den Chloriden erfüllt. Die Differenz $\mu_{1024}-\mu_{32}$ ergibt stets nahezu 30 Einheiten (Ley[488]), Muthmann[457]), Jones u. Reese[463]), Aufrecht[671])). Analoge Resultate erhielten Brauner und Švagr bei den Sulfaten.**)

Andere Argumente für die Dreiwertigkeit der seltenen Erden lassen sich aus den Beziehungen der Elemente im periodischen Systeme ableiten. In

*) Wyrouboff hält allerdings die Isomorphieverhältnisse für ein sichereres Kriterium der Valenz als die Molekulargewichtsbestimmungen (siehe seine Abhandlung über die Silicowolframate[420])).

**) Privatmitteilung.

dieser Beziehung sei besonders auf das Scandium[200]) (Mendelejeffs Ekabor) hingewiesen, dessen Stellung im periodischen System in der dritten Gruppe als unanfechtbar gelten kann. Ferner sind gewisse Verbindungen der seltenen Erden bei Annahme ihrer Dreiwertigkeit völlig anolog zusammengesetzt den entsprechenden Verbindungen anderer zweifellos dreiwertiger Elemente. So hat Nilson[137]) gefunden, daß die Selenite von Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium in ihrer Zusammensetzung denen des Chroms, Aluminiums, Eisens und Indiums entsprechen; dasselbe gilt für die Platodoppelchloride (Nilson[140]), vergl. auch Cleve[125–129])). Weitere auf chemischem Gebiete liegende Argumente für die Dreiwertigkeit der seltenen Erden siehe bei Brauner.[568])

Für die Vierwertigkeit der höheren Oxydationsstufe des Cers hat besonders Brauner direkte Beweise erbracht, indem er zeigte, daß das Fluorid Doppelsalze bildet, die in ihrer Zusammensetzung den Doppelhalogeniden anderer vierwertiger Elemente analog sind.[219, 224]) Hierfür sprechen auch die vollkommene Analogie der Zusammensetzung der Ceridoppelnitrate mit den Thoriumdoppelnitraten (R. J. Meyer und Jacoby[518, 542])), ferner die Zusammensetzung der Doppelsalze des Cerichlorids mit organischen Basen (Koppel[461])), schließlich überhaupt die nahen chemischen Beziehungen zum Zirkonium und Thorium, die in den Eigenschaften des Cerdioxyds und der Cerisalze deutlich zutage treten.

5. Abscheidung der seltenen Erden aus den Mineralien.

Sämtliche Mineralien, die seltene Erden enthalten, können im gepulverten Zustande durch konzentrierte Schwefelsäure aufgeschlossen werden, indem man das Pulver mit Wasser anrührt und dann wiederholt mit Schwefelsäure eindampft. Mit Säuren leicht zersetzbare Silicate, wie Cerit oder Gadolinit, können auch durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden. Im letzteren Falle wird die salzsaure Lösung zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Metalle, wie Kupfer, Wismut und Molybdän, die fast stets vorhanden sind, zu entfernen, worauf man das Filtrat mit einem Überschuß von Oxalsäure fällt, wodurch die seltenen Erden in ihrer Gesamtheit abgeschieden werden. Handelt es sich um die Verarbeitung größerer Mengen Material, so wird man der Zersetzung mit Schwefelsäure unbedingt den Vorzug geben. Man verfährt hierbei derart, daß man nach längerer Einwirkung von überschüssiger konzentrierter Säure in der Hitze dieselbe möglichst vollständig abdampft, was durch schwaches Glühen des Rückstandes erreicht wird und dann die so erhaltenen wasserfreien Sulfate nach dem Erkalten schnell pulvert und unter kräftigem Rühren mit einem automatischen Rührwerk in Eiswasser langsam einträgt. Die vom unlöslichen Rückstande getrennte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat nach der Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Chlor, mit Oxalsäure nach Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure gefällt; auch kann man, falls die Lösung der Sulfate konzentriert genug ist, die Sulfate durch Erhitzen in Form ihrer Hydrate zum Auskristallisieren bringen, jedoch empfiehlt sich dieser Weg nur bei einem Material, das sehr reich an Ceriterden ist, weil die leichter löslichen Sulfathydrate der Yttererden zum Teil gelöst bleiben. Bei Verarbeitung geringerer Mengen der Mineralien ist es nicht erforderlich, die Schwefelsäure völlig zu verdampfen. Man kann vielmehr in solchen Fällen die noch überschüssige Schwefelsäure enthaltende Masse der Sulfate

in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eintragen. An Stelle der Schwefelsäure kann man in allen Fällen den Aufschluß auch durch Schmelzen des Minerals mit Kaliumdisulfat bewirken, doch ist diese Operation bei Verarbeitung größerer Mengen ziemlich unbequem.

Eine etwas kompliziertere Behandlung erfordern im allgemeinen diejenigen Mineralien, welche Titansäure, Niobsäure und Tantalsäure enthalten, z. B. der Euxenit, Fergusonit, Samarskit, weil die genannten Säuren durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure nur sehr unvollkommen unlöslich gemacht werden können und dann aus der Lösung durch Oxalsäure zusammen mit den Erden gefällt werden. Der Aufschluß solcher Mineralien kann mit Schwefelsäure oder Kaliumdisulfat vorgenommen werden.

Zur Eliminierung der Metallsäuren verfährt man am zweckmäßigsten nach der Methode von Urbain[502]), indem man aus der Lösung der Sulfate zunächst mit Ammoniak die Hydroxyde fällt, diese in konzentrierter Salpetersäure löst und die salpetersaure Lösung längere Zeit kocht, bis sich die Titansäure, Niob- und Tantalsäure in unlöslichem Zustande vollkommen abgeschieden haben. Die Lösung wird dann eingedampft, verdünnt und mit Oxalsäure gefällt. Die aus den Oxalaten durch Glühen erhaltenen Oxyde müssen in verdünnter Säure klar löslich sein, andernfalls müssen sie wiederholt mit Salpetersäure eingedampft werden, wodurch die letzten Reste der Säuren entfernt werden. Schließlich kann man kleinere Mengen dieser Mineralien auch mit Flußsäure aufschließen. Bei diesem Verfahren bleiben die unlöslichen Fluoride der Erden zurück, die dann mit Schwefelsäure leicht zersetzt werden können.

6. Allgemeines über die Trennungen der seltenen Erden.

Die üblichen analytischen Methoden, deren sich die qualitative und quantitative Analyse bei der Trennung der Stoffe voneinander bedient, versagen bei ihrer Anwendung auf die Scheidung der seltenen Erden vollständig, da wir im allgemeinen spezifische Reagenzien für die einzelnen Glieder der Cerit- und der Yttererdengruppe nicht kennen; vielmehr stehen dieselben in ihrem chemischen Charakter einander so nahe, daß prinzipielle Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Fällungsmittel kaum vorhanden sind. Hieraus ergibt sich, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, eine Erde von der anderen durch eine einmalige oder auch doppelt ausgeführte Operation zu scheiden. Die analytischen Verfahren, die auf die Ausnutzung der geringen Differenzen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der seltenen Erden hinzielen, sind vielfach zu wiederholen, bis man zu einer annähernden Trennung gelangt.

Sämtliche Methoden, die zur Scheidung der seltenen Erden vorgeschlagen sind, bezwecken entweder eine Trennung nach der Basizität oder eine Trennung nach der Löslichkeit. Die erste Gruppe beruht

a) auf der fraktionierten Fällung der Lösungen mit Basen von verschiedener Stärke. Als solche finden Verwendung: Ammoniak, Ätzalkalien, Magnesia, die seltenen Erden selbst und organische Basen;

b) auf der fraktionierten Zersetzung der festen Nitrate durch Schmelzen.

Auf diese Weise zerlegt man das Ausgangsmaterial in eine Reihe von Fraktionen von verschiedener Basizität in dem Sinne, daß die am wenigsten basischen Erden sich in den ersten Fraktionen anreichern und gelangt so durch vielfache Wiederholung dieser Operationen schließlich zu annähernd

homogenen Produkten in den Endfraktionen oder doch wenigstens zu solchen, die sich mit Hilfe der angewandten Methode nicht weiter zerlegen lassen.

Die zweite Gruppe von Trennungsmethoden differenziert die Erdgemische nach der Löslichkeit ihrer Salze und beruht dementsprechend auf dem Verfahren der fraktionierten Kristallisation. Zu diesem Zwecke eignen sich eine große Reihe von Salzen. Die wichtigsten, die zur Scheidung der seltenen Erden Verwendung gefunden haben, sind: die Chromate, Sulfate, Doppelsulfate, Nitrate, Doppelnitrate, Oxalate, Formiate, Äthylsulfate, Acetylacetonate. Da die entsprechenden Salze der seltenen Erden stets isomorph sind, so besteht das Problem bei dieser Art der Scheidung in der Trennung isomorpher Mischungen durch fraktionierte Kristallisation nach Maßgabe der Löslichkeit ihrer Komponenten. Eine exakt wissenschaftliche Durchführung dieser Aufgabe würde zunächst die gründliche Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse der Einzelsalze bei verschiedenen Temperaturen voraussetzen, an der es uns in den meisten Fällen hauptsächlich wohl deshalb noch fehlt, weil die reinen Salze in den für Löslichkeitsbestimmungen erforderlichen Mengen nur selten zu beschaffen sind. Andererseits ist es auch praktisch unmöglich, in einer Serie von Fraktionen die Änderungen in der Zusammensetzung der Bodenkörper und der Mutterlaugen analytisch zu verfolgen, da es uns an quantitativen Trennungsmethoden für die seltenen Erden in den meisten Fällen fehlt. In der Mehrzahl der Fälle ist die Aufgabe jedoch rein empirisch lösbar, wenn auch ihre Durchführung ein hohes Maß von Zeit, Geduld und Übung erfordert. Bei der Scheidung eines Gemisches mehrerer isomorpher Salze gelangt man bei geschickter Führung der fraktionierten Kristallisation zu zwei Endfraktionen, in deren einer der am schwersten lösliche, in deren anderer der am leichtesten lösliche Anteil in mehr oder weniger reinem Zustande vorliegt. Bis zu welchem Grade die Trennung gelingt, hängt von der Verteilung der Einzelstoffe im Gemische und von ihren Löslichkeitsdifferenzen ab. Außer den extremen Fraktionen erhält man als Resultat der Fraktionierung eine Reihe von Mittelfraktionen, die aus mehr oder weniger komplizierten Gemischen bestehen. Ihre Einschränkung auf eine möglichst geringe Zahl ist im Interesse einer möglichst hohen Ausbeute an reinen Stoffen ein Hauptziel der Fraktionierungskunst.

Ganz allgemein ist hervorzuheben, daß die Leistungsfähigkeit der einzelnen Trennungsmethoden je nach der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials eine sehr verschiedene sein kann. Es gilt dies besonders für ihre Anwendung auf die Scheidung der Yttererdengemische. Es ist eine sehr häufige Erscheinung, daß ein Fraktionierverfahren zu Endfraktionen führt, die bei weiterer Fraktionierung ihre Zusammensetzung nicht mehr ändern und infolgedessen das Vorliegen eines einheitlichen Stoffes vortäuschen, trotzdem aber noch Gemische darstellen. Es ist dann erforderlich, die Fraktionierung mit Hilfe einer anderen Methode fortzusetzen. Überhaupt wird man in den seltensten Fällen durch Anwendung einer einzigen Methode zu reinen Endprodukten gelangen können. Einer vorbereitenden Rohtrennung wird fast stets die Reindarstellung mittels anderer Methoden folgen müssen.

Über die Art, wie die Fraktionierung durch Kristallisation praktisch durchgeführt werden kann, siehe z. B. bei Auer[250]), Droßbach[585]), Urbain[502]), Muthmann und Weiß[742]) und auch das Kapitel über die fraktionierte Kristallisation der Doppelnitrate.

Eine besondere Stellung in analytischer Beziehung nimmt das Cer ein. Es ist das einzige Element unter den Cerit- und Yttererden, welches eine höhere, stabile Salze bildende Oxydationsstufe aufweist. Um es von den anderen Erden zu trennen, führt man es durch Oxydation in den vierwertigen Zustand über, in welchem es individuelle Reaktionen zeigt, mittels deren eine Trennung verhältnismäßig leicht zu bewerkstelligen ist. (Die Spezialmethoden zur Abscheidung des Cers siehe im Kapitel Cer.)

7. Methoden zur Kontrolle des Fortschreitens der Fraktionierungen.

Um ein Urteil über die Richtung und den Fortschritt der Trennung bei der fraktionierten Scheidung der Erden zu gewinnen, gibt es zwei Mittel:

1. Die Kontrolle der Fraktionierung durch Bestimmung des mittleren Äquivalentgewichts der in den Fraktionen enthaltenden Elemente.

2. Die spektralanalytische Untersuchung der Fraktionen.

Allgemein ist zu bemerken, daß die Bestimmung des Äquivalentgewichts bei der Scheidung der Gruppe Cer, Neodym, Praseodym, Lanthan praktisch keine guten Anhaltspunkte gibt, weil die Atomgewichte dieser Elemente zu wenig voneinander differieren, dagegen leistet sie bei der Scheidung der Elemente der Yttererden, deren Atomgewichte erheblich voneinander abweichen, ausgezeichnete Dienste. Die spektralanalytische Kontrolle ist in fast allen Fällen ein unerläßliches Hilfsmittel; sie gibt die entscheidende Antwort auf die Frage nach der qualitativen Zusammensetzung der Fraktionen und dem Reinheitsgrade einer Erde in allen den Fällen, in denen chemische Methoden versagen.

a) Die Bestimmung des mittleren Äquivalentgewichts der Fraktionen. Da die kontrollierende Bestimmung der Äquivalentgewichte der Fraktionen nur den Zweck hat, möglichst schnell über die Richtung und das Fortschreiten der Trennungen zu orientieren, so ist es bei ihr nicht erforderlich, die höchsten Ansprüche an die Exaktheit der Methode zu stellen, wie sie bei Atomgewichtsbestimmungen im strengen Sinne des Wortes gefordert werden muß. Das genaueste und am meisten geübte Verfahren besteht in der Überführung einer gewogenen Menge der Oxyde in wasserfreies Sulfat oder umgekehrt in der Überführung des wasserfreien Sulfats in das Oxyd durch Glühen. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird man den ersteren Weg wählen, weil die Sulfate, besonders der stärker basischen Erden, nur bei sehr hoher Temperatur vollständig in die Oxyde übergehen; jedoch kann man das Äquivalentgewicht der weniger basischen Yttererden auf diese Weise mit Genauigkeit bestimmen. Nach Krüß[362]) verfährt man bei der Bestimmung des Äquivalentgewichts folgendermaßen: Das aus dem Oxalat durch Glühen erhaltene Oxyd (etwa 0,3 bis 0,5 g) wird zunächst im Tiegel so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis es sich durch die Wasserdämpfe abgelöscht hat, worauf man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, verdünnte Schwefelsäure zusetzt und auf dem Wasserbade eindampft. Die überschüssige Schwefelsäure wird dann durch vorsichtiges Erhitzen des Tiegels auf einer 5 mm dicken Eisenplatte entfernt, wobei man die Temperatur allmählich steigert, bis keine Dämpfe mehr auftreten. Darnach erhitzt man mit einem Dreibrenner auf derselben Eisenplatte und schließlich direkt über einer 3 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners, deren Spitze 8 cm vom Tiegel-

boden entfernt sein soll. Nach einer Stunde erhöht man die Flamme etwas. Im ganzen erhitzt man 4 bis 6 Stunden, läßt im Phosphorpentoxyd-Exsikkator erkalten und wiederholt das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz. Die Exaktheit dieses Verfahrens hängt davon ab, ob unter den angegebenen Bedingungen ein normales Sulfat erhalten wird, welches weder sauer noch basisch ist. Krüß ist der Ansicht, daß eine Temperatur von 360° in jedem Falle genüge, um dieses Ziel zu erreichen, wohingegen Wild[636]) 400 bis 450° für erforderlich hält, um ein von saurem Salze freies Sulfat zu gewinnen, falls Ceriterden zugegen sind. Man wägt die Substanz in einen kleinen Platintiegel ein, der auf einem Toneinsatz in einem größeren Platintiegel ruht und erhitzt letzteren direkt mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners. Der Tiegel wird in einem verschlossenen Wägegläschen gewogen. Es ist zweifellos, daß die von Krüß angegebene Temperatur in vielen Fällen nicht ausreicht. Brauner und Pavliček[535, 581]) haben aber nachgewiesen, daß selbst oberhalb 500° noch etwas saures Sulfat zurückbleibt, ein Fehler, der um so größer wird, je stärker basisch das Oxyd ist, jedoch dürfte er bei kontrollierenden Äquivalentgewichtsbestimmungen zu vernachlässigen sein. (Siehe dagegen Jones.[579, 615, 616])) Am sichersten und bequemsten wird die Äquivalentgewichtsbestimmung auf diesem Wege ausgeführt, wenn man nach vorsichtigem Abrauchen des Oxyds mit Schwefelsäure das Sulfat im Schwefeldampfe, d. h. bei 440° zur Gewichtskonstanz erhitzt. (Apparatur siehe bei Brauner[259]) und bei Urbain[502])) oder noch besser, indem man sich eines kleinen elektrischen Widerstandsofens bedient, dessen Temperatur man mittels eines Le Chatelierschen Pyrometers mißt und reguliert. Brill (Z. anorg. Chem. **47**, 464) stellte fest, daß bei einer Temperatur von 480° die sauren Sulfate vollständig zersetzt werden, ohne daß das neutrale Sulfat angegriffen wird. Für die Wägungen wird die Mikrowage von Nernst empfohlen. (Nernst u. Riesenfeld, Ber. **36**, 2090).

Ist a die gewogene Menge Oxyd R_2O_3, b die erhaltene Menge Sulfat $R_2(SO_4)_3$, so ergibt sich für die Berechnung:

$$\frac{2R + 48}{2R + 288} = \frac{a}{b}; \qquad R = \frac{288a - 48b}{2(b - a)}.$$

Handelt es sich um die Äquivalentgewichtsbestimmung von Yttererde-Gemischen, so kann man auch von dem auf die eben beschriebene Weise erhaltenen wasserfreien Sulfat ausgehen und dieses durch Glühen zur annähernden Weißglut in einem geeigneten Gebläseofen in Oxyd überführen. (Siehe Urbain.[502]))

Immerhin sind diese Methoden einigermaßen umständlich und zeitraubend. Man hat deshalb versucht, die gewichtsanalytischen Verfahren durch maßanalytische zu ersetzen. Krüß und Loose[375]) lösen das Oxyd in Säure, neutralisieren die Lösung und fällen mit titrierter Oxalsäure, deren zugesetzter Überschuß mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird. Dieses Verfahren ist nicht empfehlenswert, da das gefällte Oxalat, je nach der Natur des Erdgemisches in der freiwerdenden Säure mehr oder weniger löslich ist.*) Eine Verbesserung hat Wild[636]) angegeben: Man löst etwa 0,1 g des Oxyds in einem gemessenen Überschusse von $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure, fügt eine Lösung von

*) Man kann bei dieser Methode nicht mit Alkalioxalat statt mit freier Oxalsäure fällen, da sich dann leicht etwas Doppeloxalat im Niederschlage mit abscheidet.

reinem, neutralem Kaliumoxalat*) zu und titriert den unverbrauchten Überschuß der Schwefelsäure, ohne das Oxalat vorher abzufiltrieren mit $^1/_{10}$n-Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator zurück. Das Verfahren liefert nach Wilds Mitteilung hinreichend genaue Resultate.

Am einfachsten ist die von Feit[688]) angegebene Methode, nach der eine gewogene Menge des Oxyds in einem gemessenen Volumen $^1/_2$n-Schwefelsäure gelöst und der Überschuß der Säure mit $^1/_{10}$n-Natronlauge unter Benutzung von Methylorange zurücktitriert wird. Falls dieses Verfahren sich bei häufigerer Anwendung auf Gemische von verschiedenster Zusammensetzung tatsächlich in dem Maße bewähren sollte, wie es die Resultate von Feit erwarten lassen, so wäre dasselbe geeignet, die gewichtsanalytischen Methoden bei kontrollierenden Bestimmungen des Äquivalentgewichts zu verdrängen.

Schließlich muß hervorgehoben werden, daß die Berechnung des Äquivalentgewichts natürlich nur unter der Voraussetzung zu richtigen Resultaten führen kann, daß das Oxydgemisch einheitlich nach R_2O_3 zusammengesetzt ist. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß bei Oxyden die ThO_2 oder CeO_2 in einigermaßen erheblicherer Menge enthalten, die Methode nicht anwendbar ist. Bei Gegenwart größerer Mengen von Praseodym oder von Terbinerden wird man, um genaue Resultate zu erzielen, entweder den Gehalt des Oxydgemischs an aktivem Sauerstoff jodometrisch bestimmen oder die Oxyde einer Reduktion mit Wasserstoff unterwerfen müssen.

b) Die spektralanalytische Kontrolle. Zur kontrollierenden Prüfung der Fraktionierungen von seltenen Erden, sowie zur Feststellung ihrer Zusammensetzung und ihres Reinheitsgrades hat man folgende spektralanalytischen Methoden benutzt:

1. Absorptionsspektralanalyse, angewandt auf die gelöste und feste Substanz.

2. Emissionsspektralanalyse und zwar:
   a) Funkenspektra,
   b) Bogenspektra,
   c) Phosphoreszenzspektra (Kathodolumineszenzspektra).

1. Absorptionsspektra. Diejenigen Erden, deren Salze im festen Zustande oder in Lösung gefärbt sind, geben Absorptionsspektra, die sich meist durch eine sehr charakteristische Verteilung der Banden auszeichnen und besonders dadurch bemerkenswert und für exakte Messungen geeignet sind, daß die Absorptionsgebiete vielfach nicht diffus, sondern scharf begrenzt und von geringer Ausdehnung sind, so daß sie, wenigstens bei Anwendung nicht zu starker Dispersion und von verdünnten Lösungen, zum Teil den Eindruck von umgekehrten Linienspektren machen.

Die Lösungen folgender Erden geben Absorptionsspektra im optischen Teile des Spektrums: Aus der Ceriterdengruppe: Neodym (blaugraues bis rötlich-blaues Oxyd, bläulich-rotgefärbte Salze), Praseodym (gelbgrünes Oxyd, schwarzes Superoxyd, lauchgrüne Salze), Samarium (gelbliches Oxyd, topasgelbe Salze), aus der Yttererdengruppe: Terbium, Erbium (rosa Oxyd, rosa Salze), Thulium, Holmium, Dysprosium, Europium (rosa Oxyd, rosa Salze).

---

*) Das Kaliumoxalat muß absolut neutral reagieren.

Zur Untersuchung der Oxydgemische wendet man gewöhnlich eine in bezug auf das Oxyd 10prozentige Lösung in einer Schichtdicke von 1 cm an, die man dicht vor den Spalt des Spektralapparates bringt und mit dem Licht einer Petroleum- oder einer Auerlampe durchleuchtet. Zur Beobachtung schwacher Absorptionsgebiete ist eine schwächere Lichtquelle geeigneter als eine intensive. Handelt es sich um die Feststellung sehr geringer Verunreinigungen an bunten Erden, so ist die Konzentration der Lösung resp. ihre Schichtdicke natürlich möglichst zu steigern, da in Lösungen, die in bezug auf optisch absorbierende Bestandteile sehr verdünnt sind, von den verschiedenen Absorptionsgebieten zuletzt nur die intensivsten dem Auge sichtbar bleiben. Im allgemeinen sind die Intensitäten der Absorptionen bei den gefärbten Ceriterden kräftiger als bei den absorbierenden Yttererden, d. h. die Spektralreaktion auf die ersteren ist empfindlicher. Für die oberflächliche Kontrolle der Spektra des Didyms und des Erbiums, die die relativ intensivsten Absorptionen liefern, kann man bei einiger Übung ganz gut mit einem kleinen Taschenspektroskop auskommen. Ein exakteres Studium der in den Erdgemischen nur in geringerer Menge vorkommenden und schwach absorbierenden Erden erfordert jedoch mit Meßapparaten ausgerüstete Spektroskope. Handelt es sich um genauere Wellenlängenbestimmungen der Absorptionsgebiete behufs ihrer Identifizierung, so erhält man die besten Resultate durch die photographische Aufnahme der Spektra mittels eines Spektrographen und nachfolgende mikrometrische Ausmessung der Absorptionen an der Hand eines auf dieselbe Platte photographierten Vergleichseisenspektrums.

Besonders hervorgehoben muß werden, daß die Intensität und die Lage der Absorptionsgebiete im Spektrum außer von der Natur der absorbierenden Substanz noch von folgenden Faktoren abhängig ist: 1. von der Konzentration der Lösung, 2. von der Schichtdicke, 3. von der Temperatur, 4. von der Natur des Lösungsmittels, 5. von der Natur des Säurerestes im gelösten Salze, 6. von der Anwesenheit nicht absorbierender (farbloser) Bestandteile. Die Wirkung dieser Einflüsse hat man vorwiegend an dem besonders charakteristischen Spektrum des leicht zugänglichen Didyms und seiner Komponenten studiert. Der Einfluß der Konzentration und der Schichtdicke ist zunächst durch die Grundgesetze der Lichtabsorption in dem Sinne gegeben, daß die Intensität der Absorptionsgebiete denselben proportional zu- und abnimmt. Diese Gesetze sind Grenzgesetze, die nur für verdünnte Lösungen strenge Gültigkeit haben. In konzentrierteren Lösungen machen sich konstitutive Einflüsse auf die Farbe geltend, die nicht nur zu anormalen Intensitätsänderungen, sondern auch zu Verschiebungen der Absorptionen und zu Änderungen im Bau der Absorptionsspektra führen. Bunsen [100]) konstatierte zuerst eine Verschiebung der Banden mit Änderung des Säurerestes in den Didymsalzen, ähnliche Beobachtungen machten Smith und Lecoq de Boisbaudran [174]), die auch den Einfluß eines Säureüberschusses in der Lösung berücksichtigten, ebenso Soret [194]), ferner Lippich [146]) und Becquerel.[270, 304]) Schließlich haben Muthmann und Stützel [535]) im besonderen die bedeutenden Änderungen beschrieben, die die Variation des Säurerestes im gelösten Salze im Absorptionsspektrum hervorbringt und zugleich einen Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und dem Dissoziationszustande der färbenden Salze in Lösung ausgesprochen. Neuere Beobachtungen von Liveing [504]), Purvis [625]), Aufrecht [671]) haben einen solchen Zusammenhang bei Salzen seltener Erden deutlich erkennen lassen, insofern in hinreichend verdünnten Lösungen, ebenso

wie in den früher von Ostwald*) studierten Fällen, die Spektra der verschiedenen Salze derselben färbenden Erde qualitativ und quantitativ identisch werden, d. h. die reine Ionenfarbe zeigen, während in konzentrierteren Lösungen individuelle Verschiedenheiten auftreten, die der Eigenfarbe der ungespaltenen Molekeln, Komplexmolekeln oder Lösungsmittelverbindungen zuzuschreiben sind. In demselben Sinne wirkt der Übergang von der wässrigen Lösung zur alkoholischen bei demselben Salze optisch wie eine Konzentrationserhöhung, und schließlich bringt auch der Zusatz der entsprechenden Säure zur neutralen Salzlösung (Salzsäure zum Chlorid, Salpetersäure zum Nitrat) eine Änderung der Farbe in demselben Sinne hervor, wie eine Steigerung der Konzentration. Diese Erscheinungen stimmen mit den Forderungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und denen des Massenwirkungsgesetzes überein. Jedoch ist der Parallelismus zwischen Farbänderungen und Dissoziationsänderungen bisher mehr qualitativ als exakt quantitativ verfolgt worden. In wie hohem Maße das Spektralbild von der Natur des Anions abhängig ist, zeigt besonders die Tatsache, daß die Lösung der Didymsalze in Kaliumcarbonat ein von dem der einfachen Didymsalze völlig abweichendes Spektrum aufweist. Dasselbe gilt von den wenig dissoziierten Didymsalzen organischer Säuren (Muthmann und Stützel[476]), s. auch Wägner[619]), über phosphorsäurehaltige Didymlösungen). Ferner ist zu berücksichtigen, daß in den Absorptionsspektren von Gemengen der seltenen Erden mit verschiedenen absorbierenden Bestandteilen häufig der Fall eintritt, daß Banden von annähernd gleicher Wellenlänge, die verschiedenen Erden angehören, sich decken, daß hierdurch die Intensitätsverhältnisse geändert werden und das Fehlen der gedeckten Banden und somit die Spaltbarkeit der betreffenden Erde vorgetäuscht werden kann. Sehr merkwürdig ist der Einfluß farbloser Beimengungen auf das Absorptionsspektrum einer gefärbten Erde, der bisher mit Sicherheit, wie es scheint, nur in einem Falle jüngst von Auer von Welsbach[705]) bei Mischungen von Erbium und Ytterbium beobachtet wurde.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß Schlüsse, die sich auf die Intensitätsverteilungen und die Änderungen im Absorptionsspektrum stützen, nur mit Kritik gezogen werden dürfen. Eine Vernachlässigung dieser Vorsicht dürfte Krüß und Nilson zu ihrer nunmehr hinreichend widerlegten Theorie von der Uneinheitlichkeit vieler Erden geführt haben[316, 318, 323, 325]) (siehe die historische Einleitung Krüß und Nilson, Krüß und Kiesewetter[326]), Bailey[317, 319, 324])). Systematisch ist der Einfluß der Konzentration sowie der des wechselnden Säurerestes auf die Lage der Wellenlängen in den Absorptionsspektren des Didyms, Praseodyms, Samariums, Erbiums, Holmiums und Thuliums von Forsling untersucht worden.[359, 360, 462, 475, 571]) Seine Bestimmungen erstrecken sich zum Teil auch auf das ultraviolette Gebiet, dessen Studium zur Identifizierung gewisser Erdgemische in manchen Fällen besondere Vorteile bietet, z. B. für den Nachweis geringerer Mengen Erbinerden bei Gegenwart von Didym, der durch störende Superpositionen im optischen Gebiete des Spektrums erschwert wird (Soret[183, 209]), Droßbach[564])). Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra des Didyms wurde von Hartley[282]) untersucht (siehe auch G. Krüß, Ber. **17**, 2732).

*) Ostwald, Z. phys. Chem. **9**, 579, 1892.

Die quantitative spektrophotometrische Bestimmung der Erden. Bahr und Bunsen[98]) haben zuerst mit Hilfe einer Vergleichslösung von bekanntem Didymgehalte die Konzentration anderer Lösungen auf spektrokolorimetrischem Wege zu bestimmen gesucht, indem sie die zu analysierende Lösung so weit verdünnten, bis ein bestimmtes Absorptionsgebiet dieselbe Intensität zeigte, wie das entsprechende der Vergleichslösung. Durch Anwendung der Vierordtschen Doppelspaltmethode, die G. und H. Krüß weiter ausbildeten, sollte die analytische Bestimmung eine exaktere Grundlage erhalten. Schottländer[356]) versuchte zuerst diese Methode auf die Bestimmung von Neodym und Praseodym anzuwenden, gelangte jedoch nicht zu brauchbaren Resultaten, dagegen halten Muthmann und Stützel[476]) das Verfahren mit gewissen Einschränkungen für sehr brauchbar.

Die Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit derartiger spektrophotometrischer Methoden, die auf dem Vergleiche von Intensitäten beruhen, zu quantitativ-analytischen Zwecken ist die Gültigkeit der Proportionalität zwischen Konzentration und Intensität der Absorption. Wie oben erörtert, wird diese Beziehung durch mannigfaltige Einflüsse verschleiert. Abgesehen davon, daß überhaupt nur verdünnte Lösungen für solche Intensitätsvergleichungen benutzt werden dürfen, ist für jede absorbierende Erde auch der Grad der Verdünnung, bei der das Absorptionsgesetz strenge Gültigkeit hat, ein verschiedener. Dieses Optimum der Konzentration variiert aber wiederum sowohl mit der Wellenlänge, als auch mit der Natur des gelösten Salzes, so daß die Bestimmungen nur unter Beachtung aller dieser Einflüsse verwertbare Resultate geben können. Kommen bei Anwesenheit mehrerer absorbierender Bestandteile in der Lösung Superpositionen von Banden vor, so ist die Brauchbarkeit der Methode natürlich völlig in Frage gestellt.

Reflexionsspektra. Sämtliche Verbindungen der gefärbten Erden, wie auch die Erden selbst, zeigen im festen Zustande bei der spektroskopischen Beobachtung im reflektierten Lichte ihre charakteristischen Absorptionsspektra; auch Mineralien, die bunte Erden enthalten, können diese Erscheinung zeigen (Humpidge[286]), Hartley[282]), Wägner[619, 680])). Urbain[502]) hält die festen Oxychloride und die basischen Nitrate, die als glasartige Masse beim Eindampfen der Nitrate erstarren, für besonders geeignet zur spektroskopischen Betrachtung im reflektierten Licht.

2. Emissionsspektra. Die konstitutiven Einflüsse, die die Beurteilung der Absorptionsspektra komplizieren, fallen bei der Untersuchung der Emissionsspektra zum Teil fort, jedoch ist ihr Bau ein viel verwickelterer. Sie bestehen im Gegensatz zu jenen stets aus einer großen Anzahl von Linien, die für das Auge nicht ohne weiteres übersehbar sind. Ihre Identifizierung kann daher wirklich exakt nur durch Ausmessung einer photographischen Aufnahme des Spektrums geschehen.

α) Flammenspektra. Die farblosen Erden geben, in der Flamme des Bunsenbrenners zum Glühen gebracht, ein kontinuierliches Spektrum, wogegen die gefärbten Erden die merkwürdige Erscheinung zeigen, für sich oder in Mischung mit anderen Oxyden erhitzt, diskontinuierliche Spektra zu liefern, die der Lage der Linien nach ungefähr ihren Absorptionsspektren entsprechen. Bahr und Bunsen[98]) machten diese Beobachtung zuerst an der Erbinerde und dem Didymoxyd und empfahlen zur Erzeugung möglichst intensiver Flammenspektra die Erden mit Phosphorsäurelösung zu imprägnieren. Beiträge zum Studium dieser Erscheinung lieferten ferner Lecoq de Boisbau-

dran[116]), Thalén[195]) und Auer von Welsbach.[259]) Sehr deutlich zeigen das Flammenspektrum nach Haitinger[348]) feste Lösungen von Neodymoxyd in Tonerde oder Magnesia, wenn man sie in feinster Verteilung (als Glühstrumpf) erhitzt. Unter diesen Bedingungen gibt auch Praseodymoxyd, welches für sich die Erscheinung nicht zeigt, ein Flammenspektrum (s. a. Forsling[359]) und Bettendorf[354])).

β) Funkenspektra. Im elektrischen Funken kann man sämtliche Erden verdampfen und somit das Licht ihres Dampfes analysieren. Der Hauptnachteil der Funkenspektra besteht aber darin, daß sie nicht konstant sind, sondern daß ihr Bau in hohem Maße von der Art der Entladung abhängt, d. h. von den Dimensionen des Induktoriums, der Länge und dem Querschnitte der Drahtwickelungen, dem Polabstande, der Anzahl der eventuell eingeschalteten Leidener Flaschen usw. Die Funkenspektra der farblosen Erden sind charakteristischer als die der gefärbten. Während sich bei der Erzeugung von Funkenspektren die zu untersuchende Substanz am negativen Pole befindet, kann man, wie Lecoq de Boisbaudran[256]) zeigte, eine andere Art von Spektren erhalten, wenn man die Lösung der Erde zum positiven Pole macht, also den Strom einfach umkehrt. Man erhält dann bei manchen Erden eine phosphoreszierende Entladung, deren Licht Spektra gibt, die den von Crookes hauptsächlich studierten Kathodolumineszenzspektren sehr verwandt sind (Spectres d'étincelle renversée) und deren Linien teilweise mit jenen koinzidieren.

γ) Bogenspektra. Die Verdampfung der seltenen Erden im elektrischen Lichtbogen hat den großen Vorteil, daß man unter allen Umständen dieselben Spektra erzielt, daß also alle äußeren Einflüsse der Versuchsanordnung fortfallen. Aus diesem Grunde bildet die photographische Aufnahme der Bogenspektra das sicherste Mittel zur Charakterisierung der Natur eines Erdgemisches. Die Methode ist außerordentlich empfindlich, wenn auch nicht für alle Erden in gleichem Maße. Auch bei diesem Verfahren geben die farblosen Erden die am meisten charakteristischen Spektra, und zwar zeichnet sich besonders deren violetter und ultravioletter Teil durch klare Übersichtlichkeit aus, so daß das Wellenlängengebiet zwischen 3000 und 4000 AE meist das geeignetste ist. Die genaue Identifizierung der Linien geschieht am besten durch Ausmessung mit Hilfe eines Vergleichseisenspektrums. Man benutzt Kohleelektroden, von denen die untere ein wenig ausgehöhlt und mit der festen Substanz (Oxyd, Sulfat usw.) angefüllt wird oder man imprägniert sie mit der Salzlösung. Vollständige Durchmessungen von Bogenspektren seltener Erden haben vor allen anderen Exner und Haschek ausgeführt, s. das tabellarische Werk dieser Autoren: „Die Wellenlängen der Bogenspektra", Leipzig und Wien 1904 bei Franz Deuticke, ferner Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente von Hagenbach und Konen, Jena 1905 bei Gustav Fischer, einige Arbeiten von H. Kayser und seinen Schülern schließlich Untersuchungen von G. Eberhard. Bei den einzelnen Elementen wird auf diese Quellen verwiesen werden.

δ) Phosphoreszenzspektra, Kathodolumineszenzspektra. Die Anwendung der von Crookes eingeführten Methode, die darin besteht, daß gewisse seltene Erden und ihre Verbindungen unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen im Vakuum ein intensives Licht ausstrahlen, dessen Spektrum von Crookes für besonders charakterisch gehalten wurde, hat sich, wie bereits in der historischen Einleitung ausgeführt wurde, als Hilfsmittel für die Charak-

terisierung und Identifizierung von reinen Erden oder von Erdgemischen als wenig geeignet erwiesen. So interessant die Verfolgung der in dieses Gebiet gehörenden merkwürdigen Erscheinungen an sich ist, so ist es durch die Untersuchungen von Baur und Marc[547]) erwiesen, daß die reinen Erden keine diskontinuierlichen Kathodolumineszenzspektra geben, sondern daß deren Auftreten beim Lanthan und bei den farblosen Erden der Yttrium- und Gadoliniumgruppe durch die Anwesenheit geringer Verunreinigungen von gefärbten Erden bedingt wird. So ist der von Lecoq de Boisbaudran in langer Polemik Crookes gegenüber vertretene Standpunkt schließlich zur Anerkennung gelangt. Die Kathodolumineszenz tritt dann auf, wenn eine feste Lösung einer gefärbten Erde in einer farblosen vorliegt. Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß das Optimum der Leuchtkraft in manchen Fällen bei einem Gehalte von ungefähr 1 Proz. an dem farbigen Oxyde auftritt, eine Tatsache, die lebhaft an eben dasselbe günstigste Verhältnis zwischen Thorium- und Ceroxyd im Auerglühstrumpfe erinnert. Steigert man den Zusatz, so erlischt die Lumineszenz allmählich (Baur u. Marc, Wiedemann u. Schmidt, Goldstein). Hieraus geht hervor, daß die Folgerungen, die Crookes aus seinen Beobachtungen der Lumineszenzspektra auf die Existenz einer größeren Reihe von neuen Erden zog, der tatsächlichen Grundlage entbehren. Was die Ausbildung der Spektra betrifft, so ist dieselbe, wie es scheint, für jede Verbindung derselben Erde eine individuelle, d. h. die Oxyde zeigen andere Erscheinungen, als die Sulfate, diese wieder andere als die Phosphate usw. Einen einfachen Apparat zur Beobachtung von Lumineszenzspektren siehe bei Muthmann und Baur[509]).

Literatur über Kathodolumineszenzspektra der seltenen Erden:

Crookes.[215, 236, 254, 255, 271, 272, 273, 275, 276, 290, 291, 308, 309, 310, 312, 334, 474])
Lecoq de Boisbaudran.[256, 277, 278, 279, 292, 311, 314, 340, 343])
Marignac.[313])
Bettendorf.[354, 358])
Muthmann u. Baur.[509])
Wiedemann u. Schmidt.[390])
Baur und Marc.[547])
Goldstein.[529])
Campbell-Swinton.[485])

8. Kolloidale Verbindungen der seltenen Erden.

Schon Bunsen[64]) weist darauf hin, daß durch Eingießen einer Lösung von Cerinitrat in viel salpetersäurehaltiges kochendes Wasser ein basisches Nitrat ausgeschieden wird, welches nur mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden kann, weil es mit reinem Wasser eine Lösung gibt, aus der es erst durch Salpetersäure wieder gefällt wird. Das Sulfat verhält sich dem Nitrat ganz analog. Marc Delafontaine bestätigt 1863 diesen Befund und vergleicht das basische Nitrat mit dialysiertem Ferrihydroxyd. Später[410]) hat er an anderen Salzen der seltenen Erden ganz ähnliche Erscheinungen wahrgenommen. Wenn eine konzentrierte Lösung von Yttriumacetat langsam mit Ammoniak in ganz geringem Überschusse versetzt wird, so entsteht ein Niederschlag, der beim Bewegen der Flüssigkeit wieder verschwindet. Durch Erhitzen der schwach

opalisierenden Flüssigkeit zum Sieden bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen wieder auflöst. Bei der Dialyse geht Ammoniumacetat und auch etwas Yttriumacetat durch die Membran und es bleibt eine opalisierende Flüssigkeit im Dialysator zurück. Den gleichen Erfolg erzielt man durch Behandlung von neutralem Yttriumacetat mit Yttriumoxyd in der Kälte. Es löst sich ein Teil des Oxyds auf und es entsteht eine schwach opalisierende Lösung, die auch nach wochenlangem Stehen kein Gel abscheidet und vollkommen der aus Yttriumacetatlösung durch Ammoniak erhaltenen, dialysierten Flüssigkeit gleicht. Dieses Hydrosol ist ziemlich unbeständig und wird beim Erhitzen fast vollkommen in das Gel verwandelt. Beim Eindampfen bei möglichst tiefer Temperatur bleibt schließlich ein durchscheinender Rückstand, der nur unvollkommen wieder von Wasser aufgenommen wird und beim Glühen verkohlt, ein Beweis für seinen Gehalt an Essigsäure.

Didym-, Lanthan- und Erbiumacetat verhalten sich genau so wie das Yttriumsalz, nur ist das aus Didymiumacetat erhaltene Hydrosol viel unbeständiger als das aus Yttriumacetat dargestellte.

Eng an die Bunsenschen Beobachtungen an den basischen Cerisalzen schließen sich die Biltzschen Versuche über die hydrolytische Spaltung von mannigfachen Nitraten an. So fand er, daß durch Dialyse einer ungefähr 10prozentigen Ceriammoniumnitratlösung dieses Salz weitgehend hydrolytisch gespalten wird und eine klare, hellgelbe Flüssigkeit gibt, welche als das Hydrosol des Cerihydroxyds[596, 668]) bezeichnet werden kann, obgleich es nicht möglich ist, dasselbe ganz von NO_3'-Ionen zu befreien. Das Hydrosol ist für sich sehr beständig, läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, zum Sieden erhitzen, geht aber durch sehr geringe Mengen von Elektrolyten sofort in ein gallertartiges Hydrogel über, welches ähnlich wie das der Kieselsäure die ganze Flüssigkeit erstarren macht, so daß das Gefäß, in welchem das leicht bewegliche ungefähr 0,8 Prozent CeO_2 enthaltende Hydrosol enthalten war, umgekehrt werden kann, ohne daß Flüssigkeit ausfließt.

Weiter hat Biltz[651]) nach dem Verfahren von Delafontaine durch Versetzen einer verdünnten Lanthanacetatlösung mit so viel Ammoniak, daß gerade noch kein Niederschlag entsteht und nachfolgender Dialyse ein ammoniakfreies, aber acetathaltiges Hydrosol (vielleicht basisches Salz?) gewonnen, welches im auffallenden Lichte schwach getrübt, im durchfallenden dagegen klar und schwach gelblich gefärbt erscheint.

Es ist nun schon von Damour[62]) beobachtet und von Biltz[651]) bestätigt worden, daß der schleimige Niederschlag, welcher durch Fällung einer Lanthanacetatlösung mit Ammoniak in der Kälte entsteht, in ausgewaschenem Zustande durch Jod genau wie die Stärke blau gefärbt wird. Biltz hat diese blau gefärbte Verbindung eingehend studiert, indem er die aus Lösungen verschiedener Konzentration von dem Lanthanniederschlage aufgenommenen Mengen Jod bestimmte, und hat hiernach bewiesen, daß genau so wie in der Jodstärke keine chemische Verbindung des Jods vorliegt, sondern eine Adsorptionsverbindung desselben, da die vom Niederschlage aufgenommenen Jodmengen wesentlich nur von der Konzentration der angewendeten Jodlösung abhängen. Dabei ist aber von prinzipieller Bedeutung für die Blaufärbung des Niederschlags durch Jod die Beschaffenheit desselben, so zwar, daß nur der in der Kälte erhaltene, flockige halbdurchsichtige Niederschlag diese Reaktion zeigt, während ein mehr pulvriges, durch Fällung in der Hitze ge-

wonnenes Präparat sich mit Jodlösung nur braunschwarz färbt. Es ist also klar, daß der Kolloidcharakter des Präparats für die blaue Farbe des adsorbierten Jods verantwortlich zu machen ist.

Wird eine wässrige Ceroammoniumnitratlösung mit Glyzerin vermischt und zu dieser Lösung Ammoniak[690]) gesetzt, so entsteht kein Niederschlag, sondern eine klare, hellgelbe Lösung, die beim Erhitzen unverändert bleibt, durch Verdünnen mit Wasser sich aber allmählich trübt und Cerohydroxyd ausscheidet. Ob in dieser Lösung ein Hydrosol, oder eine durch hydrolytische Spaltung zersetzbare komplexe Verbindung vorliegt, ist noch nicht entschieden worden. Genau so wie das Ceronitrat verhält sich auch Neodymnitrat, während Cerinitratlösung auch bei Gegenwart von Glyzerin durch Ammoniak gefällt wird (Lottermoser).

---

9. Die Atomgewichte der Elemente der seltenen Erden, ihre Valenz und Stellung im periodischen System. Allgemeine Einleitung.

a) Wahl der Atomgewichte.

Die Elemente der seltenen Erden oder der „Erden“ (κατ᾽ ἐξοχήν), wie ich dieselben der Kürze halber hier nennen will, treten in mehreren Verbindungsformen auf, von denen aber einige schwer erreichbar und deshalb noch wenig studiert sind. Dementsprechend kann ein Erdelement mehrere H-Äquivalente besitzen. Jedoch die hauptsächlichste, allen Erdelementen gemeinschaftliche Verbindungsform ist RX_3 und dieser Form entsprechen die Oxyde oder Erden R_2O_3. Dieser Form entspricht das Ceroxydul und die Ceroverbindungen.

Die zweite Verbindungsform, deren Hauptrepräsentant die Ceriverbindungen sind, ist RX_4. Dies ist unsere heutige Ansicht, welche wir Mendelejeff[1]) (1870) verdanken.

Es hat jedoch lange gedauert, bevor diese richtige Auffassung von den Chemikern allgemein angenommen wurde, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich ist.

Berzelius hielt in den Jahren 1810—1826 das Ceroxydul und die Yttererde gleich anderen basischen Oxyden für CeO_2 und YO_2 und das Ceroxyd für CeO_3. Als er sich jedoch, besonders auf Grund der Arbeiten von Dulong-Petit und von Mitscherlich über den Isomorphismus, gezwungen fand, die Existenz der Sesquioxyde anzunehmen, wurden die Oxyde RO_2 zu den Monoxyden RO und die Oxyde der damals bekannten zwei Erden (eigentlich Erdgemische) das Yttriumoxyd: YO, das Ceroxydul: CeO und das Ceroxyd Ce_2O_3.

Nach der Zerlegung des alten Yttriums und Ceriums in ihre Bestandteile durch Mosander (1842), wurde bis zum Auftreten Mendelejeffs das Ceroxydul und mit ihm sämtliche übrigen Erden, da sie ziemlich starke Basen sind, als RO aufgefaßt. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Ceroxyds wurde dagegen, außer durch CeO_3 und später Ce_2O_3 (Berzelius), durch Ce_3O_4 ausgedrückt, wobei die meisten Chemiker annahmen, daß dasselbe gleich dem Magneteisen oder Spinell ein Doppeloxyd $CeO + Ce_2O_3$ ist. Zschiesche (1869) betrachtete dieses Doppeloxyd als ein Analogon der Mennige: $Ce_3O_4 = 2CeO \cdot CeO_2$, nahm darin also, statt des höheren Oxyds Ce_2O_3 das höhere Oxyd CeO_2 an. Von diesen zwei Oxyden ist aber keines im freien Zustande bekannt und es sind auch nie ihnen entsprechende Salze im reinen Zustande dargestellt worden.

Den Erdelementen wurden, solange die dualistische Theorie herrschte, als Äquivalente im Gmelinschen Sinne die einfachen H-Äquivalente (Y = 31,

La = 48, Ce = 46 usw.) zugeteilt und später, als unsere „unitare" Theorie angenommen wurde, als Atomgewichte die zweifachen Multipla ihrer H-Äquivalente
$Y^{II} = 31 \times 2 = 62$, $La^{II} = 46 \times 2 = 92$, $Di^{II} = 48 \times 2 = 96$, $Er^{II} = 56 \times 2 = 112$ zugeschrieben und dem Cerium ebenfalls das Doppelte des aus dem Ceroxydul abgeleiteten Äquivalents $Ce^{II} = 46 \times 2 = 92$.

Bei der Aufstellung seines periodischen Systems erkannte Mendelejeff, daß die Elemente der seltenen Erden weder mit den angeführten Atomgewichten, noch auch auf Grund ihrer schon damals bekannten Eigenschaften die diesen Atomgewichten im System entsprechenden Stellen einnehmen können. Das höhere Oxyd des Cers, Ce_3O_4, müßte als eine Doppelverbindung des CeO mit Ce_2O_3 aufgefaßt werden, aber weder dasselbe, noch ihm entsprechende Salze sind, wie schon gesagt, je dargestellt worden. Da der Sauerstoffgehalt der zwei selbständigen Oxydationsstufen, des Oxyduls: CeO oder Ce_2O_3 und des Oxyds: Ce_3O_4 im Verhältnis von 3:4 steht, so schlug Mendelejeff für die beiden Oxyde die Formeln Ce_2O_3 und Ce_2O_4 oder CeO_2 vor. In diesem Falle wird das Dreifache des H-Äquivalents: $46 \times 2 = 138$ oder das Anderthalbfache des bisherigen Atomgewichts: $92 \times 1\frac{1}{2} = 138$ das wahre Atomgewicht des Ceriums und das Element wird in der IV. Gruppe, 8. Reihe stehen, welche Stellung auch den als periodische Funktionen des Atomgewichts betrachteten Eigenschaften des Ceriums und seiner Verbindungen vollkommen entspricht. Mendelejeff konnte sogar voraussagen, daß das richtige Atomgewicht höher sein wird als 138, d. h. daß es Ce = 140 betragen wird und daß das Cer ein Tetrafluorid CeF_4 bilden wird. Die Richtigkeit beider Vorhersagungen wurde 1885 von Robinson und von Brauner bestätigt. Mendelejeff selbst bestimmte (1871) die spezifische Wärme des metallischen Ceriums und fand dieselbe zu 0,05, welche Zahl, mit dem neuen Atomgewicht des Ceriums (140) multipliziert, nahezu die normale Atomwärme = 6,9 ergibt. Die mit größeren Mengen reineren Cermetalls von Hillebrand (1876) ausgeführte Bestimmung ergab die etwas kleinere Atomwärme = 6,3 (c = 0,0448).

Was die wahren Atomgewichte des Lanthans und Didyms anbelangt, so konnte Mendelejeff darüber lange Zeit zu keinem definitiven Schlusse gelangen, da einerseits für dieselben innerhalb weiter Grenzen schwankende Atomgewichte gefunden wurden, andererseits deshalb, weil nur ein weiteres Element mit einem Atomgewicht, das etwas kleiner als 140 ist, neben dem Cerium im System ungezwungen seine Stellung finden konnte. Er nahm deshalb für das eine der beiden Elemente die Stellung III—8, für das andere aber die Stellung IV—10 an, wobei das bisherige Oxyd RO im ersten Falle als R_2O_3, im zweiten Falle aber als RO_2 angesehen werden müßte. Endlich schrieb Mendelejeff, provisorisch, das weitere Studium dieser Elemente abwartend, die erstgenannte Stellung und das Oxyd R_2O_3 dem Didym (in welchem er ein Gemisch isomorpher Elemente voraussetzt, was später auch vollständig bestätigt wurde), die zweitgenannte Stellung und das Oxyd RO_2 dem Lanthan zu. Die entsprechenden Atomgewichte wären dann Di = 138 (III—8), La = 180 (IV—10).

Für die zu Anfang der 70er Jahre noch ziemlich unvollständig studierten Elemente Y und Er nahm Mendelejeff die folgenden Atomgewichte und Stellungen im System an: Y = 88 (III—6), Er = 178 (III—10). Durch die Arbeiten von Cleve und Höglund (1873) über das Yttrium und Erbium,

von Jolin (1874) über das Cer und von Cleve (1874) über das Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium, sowie durch spätere Arbeiten, besonders der schwedischen Chemiker, wurde die Richtigkeit der oben angeführten Voraussagungen und Auffassungen Mendelejeffs bestätigt, mit Ausnahme des Lanthans, für welches das Atomgewicht La = 139, die Zusammensetzung des Oxyds La_2O_3 und die Stellung im System als III—8 gefunden wurde. Hillebrand (1876) bestimmte nicht nur die spezifische Wärme des metallischen Ceriums, sondern auch die des Lanthans und Didyms und fand, daß nur die Atomgewichte La = 138 und Di = 144 sich im Einklange mit der Dulong-Petitschen Regel befinden.

Spätere Untersuchungen über die Verbindungen der Elemente der seltenen Erden haben noch mehr zum Beweis der Richtigkeit der Ansicht von Mendelejeff beigetragen, so daß gegenwärtig die hauptsächlichsten, hervorragendsten, basischen Oxyde oder „Erden", allgemein, als der Formel R_2O_3 entsprechend zusammengesetzt, angenommen werden.

Es besitzen daher die Elemente der seltenen Erden die gemeinschaftliche Hauptform RX_3. Daneben existieren aber noch die Verbindungsformen RX_2 und RX_4, doch ist von denselben nur die Form RX_4 näher studiert, welcher Form die höheren Oxyde des Cers, des Praseodyms und des Neodyms entsprechen.

Neben der Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Cers und Lanthans und des Didyms, welches offenbar aus einer Legierung von Nd mit Pr, etwas Sm und vielleicht noch anderen Erdelementen bestand, besitzen wir noch einige andere physikalisch-chemische Daten, auf Grund deren wir auf die wahren Atomgewichte der Erdelemente schließen können.

Da die Methode der Dampfdichtebestimmung wegen Mangel an flüchtigen Verbindungen nicht auf diese Elemente anwendbar ist, so mußte man zu den auf das Gesetz von Raoult — van't Hoff — Avogadro oder kürzer auf unsere moderne Theorie der Lösungen begründeten Methoden seine Zuflucht nehmen.

Es wurde zunächst mittelst der ebullioskopischen Methode das Molekulargewicht des Cerchlorids (Muthmann), des Praseodymchlorids (Brauner) und des Neodymchlorids (Matignon) ermittelt und den Formeln $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$ entsprechend gefunden, woraus man auf das Atomgewicht als die kleinste in einer Molekel enthaltene Menge der betreffenden Elemente schließen kann. Es ergeben sich dabei unsere gegenwärtigen Atomgewichte. (W. Biltz findet mittels der ebullioskopischen Methode für die Acetylacetonate der seltenen Erden meist doppelte Molekulargrößen R_2X_6, selten einfach RX_3.) Das obige Argument im Zusammenhange mit den nachfolgenden, ist von desto größerer Wichtigkeit, da kein geringerer Chemiker als Mendelejeff selbst, nachdem er die Schwierigkeiten, welche sich bei den Versuchen, sämtliche existierende Elemente der seltenen Erden in ungezwungener, normaler Weise im periodischen System unterzubringen, ergeben, erkannt hatte, in seiner Faraday-Lecture (1889) die Hypothese aussprach, daß bei einigen dieser Elemente die Hauptverbindungsform RX_3 nicht existiert, sondern daß dieselbe RX_4 oder RX_5 ist, d. h. daß einige dieser Elemente, gleich dem Thorium in der Thorerde, vierwertig sind und die Normaloxyde RO_2 bilden, bei anderen aber das Normaloxyd R_2O_5, der Verbindungsform RX_5 entspricht. Ein solches Element mit ungefähr demselben H-Äquivalent wie die gewöhnlichen Ceritelemente, d. i. 45, aber vierwertig und mit einem Atomgewicht gleich dem vier-

fachen Multiplum desselben: $45 \times 4 = 180$, könnte in der vierten Gruppe vor dem Tantal stehen, ein anderes Element mit einem dem fünffachen Multiplum des H-Äquivalents gleichen Atomgewicht: $47 \times 5 = 235$, könnte, als fünfwertig, in der V. Gruppe zwischen dem Thorium und dem Uran seinen Platz finden. Um sich zu überzeugen, ob diese Mendelejeffsche Hypothese auf irgendeines der bekannten Erdelemente anwendbar sei, führten Brauner und Švagr (Privatmitteilung) mit dem ihnen überhaupt zugänglichen reinsten Versuchsmaterial Leitfähigkeitsbestimmungen aus. Es wurden aus genau (nicht annähernd!) gewogenen Mengen der normalen Sulfate wässrige Lösungen von der genauen Normalität n/32 bis n/1024 bereitet und ihre äquivalente Leitfähigkeit bei 25° ermittelt. Zu den Versuchen dienten die Sulfate der Elemente Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er und Yb. Es ergab sich, daß das Leitfähigkeitsgefälle von n/32 zu n/1024 bei sämtlichen bisher für dreiwertig gehaltenen Elementen fast denselben Wert $\Delta = 56$ besitzt und zwar einen Wert, wie er nach der Ostwald-Waldenschen Regel den dreiwertigen Kationen zukommen muß. Dagegen verhielten sich bei den ganz analogen Versuchen äquivalente Lösungen des Thoriumsulfats als ein vierwertiges Kation enthaltend, denn das genannte Leitfähigkeitsgefälle zeigte einen Wert von einer ganz anderen Größenordnung.

Durch diese Arbeiten wurde zum ersten Male der endgültige Beweis erbracht, daß nicht nur die Elemente La, Ce, Pr, Nd (auf Grund der spezifischen Wärme und des ebullioskopischen Verhaltens), sondern auch die Elemente Y, Sm, Gd, Er und Yb in ihren gewöhnlichen Oxyden, die man Erden nennt, dreiwertig sind, und daß ihnen die allgemein zugeschriebenen Atomgewichte, aber keine Multipla oder Submultipla derselben zukommen. Bereits früher haben Ley, Jones, Muthmann, A. Cleve und Aufrecht mit den Salzen von Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm und Yb Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, doch weichen die erhaltenen Resultate von der Ostwald-Waldenschen Regel mehr als die in den oben zitierten Versuchen erhaltenen ab.

Einen weiteren Beweis dafür, daß die Annahme der neuen, R^{III} entsprechenden Atomgewichte für solche Elemente dieser Gruppe, für welche damals direkte physikalische oder physikalisch-chemische Anhaltspunkte fehlten, richtig ist, erbrachte Brauner[2]) (1898) durch Ermittelung der Löslichkeit der Oxalate einer Reihe von Erdelementen einerseits in normaler Schwefelsäure, andererseits in einer Ammoniumoxalatlösung. Spätere Versuche von Benedicks und A. Cleve haben diese Daten auch auf das Gd und Yb ausgedehnt. Es ergibt sich daraus, daß die Löslichkeitswerte für Elemente mit der Verbindungsform RX_3 von der gleichen Größenordnung sind, wenn sie auch, was natürlich ist, von Element zu Element variieren, während die dem Thorium mit der Grundform RX_4 entsprechenden Löslichkeitswerte einer ganz anderen Größenordnung entsprechen.

Bevor man zu diesen wichtigen Anhaltspunkten gekommen war, konnte man sich für die Beurteilung der richtigen Atomgewichtswerte einer Anzahl von Erdelementen nur auf Analogien stützen.

Eine der wichtigsten Analogien stützte sich auf die Lehre vom Isomorphismus und hier war es in erster Linie der Isomorphismus der nach der Formel $R_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ zusammengesetzten monoklinen Sulfat-Oktohydrate. Dieser Isomorphismus erstreckt sich auf die Elemente Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er und Yb. Dagegen gibt das Scandium nur ein Hexahydrat, das

Lanthan nur ein 9- und 16-Hydrat, während das Oktohydrat des Ceriums dem rhombischen oder, nach Wyrouboff, dem triklinischen System angehört.

Eine interessante Isomorphie der Elemente La, Pr, Nd mit dem dreiwertigen Cer äußert sich darin, daß die erstgenannten Elemente das letztere in dem sauren Cerisulfat $HCe^{III}Ce^{IV}(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$ vertreten können, und daß alle Salze der Elemente Ce^{III}, La^{III}, Pr^{III} und Nd^{III} dieselbe Kristallform besitzen (Brauner). Interessant ist auch der Isomorphismus einiger Erdelemente mit dem Bi^{III}.

Weitere Analogien stützten sich auf die Zusammensetzung der korrespondierenden Salze, denn es ergeben sich unter Anwendung der neuen Atomgewichte für viele Elemente dieser Gruppe die gleichen Formeln für die Salze der Form RX_3. Ich erwähne die Chloride, Sulfate, Nitrate usw. (Cleve), die Platindoppelverbindungen, Selenate, Selenite (Nilson), die gleiche Zusammensetzung der sauren Sulfate (Brauner und Picek) usw. Doch ist bei derartigen Schlüssen eine große Vorsicht notwendig, da man leicht zu Fehlschlüssen gelangt. So lassen sich z. B. viele Formeln der Berylliumverbindungen als solche eines vermeintlich dreiwertigen Elementes schreiben, weisen aber dann eine falsche Analogie mit den Formeln von Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums und anderer dreiwertiger Elemente auf.

Was die in vielen anderen Fällen als richtig erwiesene deduktive Anwendung des periodischen Systems in bezug auf die Lösung der uns hier interessierenden Fragen anbelangt, so lassen sich Schlüsse auf die richtigen Atomgewichte der Erdelemente aus ihrer Stellung im System nur beim Scandium, Yttrium, Lanthan und Cerium ziehen. Bei den übrigen Erdelementen ist dies jedoch nicht gut möglich, da dieselben eine gewissermaßen abnormale Stellung im System einnehmen. Obwohl ich mich zu den wärmsten Anhängern des periodischen Systems zähle, so kann ich hier nicht verschweigen, daß es auf Grund der bisherigen Form des periodischen Systems meiner Ansicht nach nie gelungen wäre, die Existenz und das Atomgewicht des Praseodyms und anderer ähnlicher Elemente und die Eigenschaften ihrer Verbindungen vorherzusagen!

Was die Stellung der Erdelemente im System anbelangt, so sei hier konstatiert, daß Brauner[3]) der erste war, der im Jahre 1881 die Ansicht ausgesprochen hat, daß, mit Ausnahme des Scandiums und Yttriums sämtliche Elemente der seltenen Erden zwischen dem Barium ($Ba = 137$) und dem Tantal ($Ta = 183$) unterzubringen sind. Diese Ansicht fand anfangs wenig Anklang bei den Chemikern; heute wird sie aber allgemein geteilt.

Über das Nähere dieser Anordnung äußerte Brauner zweierlei Ansichten:

1. Im Jahre 1881.[3]) Das Lanthan steht in der III. Gruppe, das Cer in der IV., das Didym in der V., die weiteren damals bekannten Elemente in der VI., VII. und VIII. Gruppe der 8. Reihe. Sowie dem Lanthan und dem Cer die höchsten Oxyde La_2O_3 und Ce_2O_4 zukommen, so müssen die weiteren Elemente Didym (Terbium) und Samarium die höchsten Oxyde R_2O_5, R_2O_6 usw. bilden. Nun tritt aber ein Ausnahmefall ein, denn, während nach der bisherigen Analogie in die neunte, also unpaare Reihe nur Schwermetalle, und zwar Analoga von Silber, Cadmium, Indium usw. kommen sollten, müssen nach der neuen Anordnung die Erdelemente $Y\alpha$ mit dem Atomgewicht 156 (unser Gadolinium), ferner das Erbium, Holmium und Thulium in dieser neunten Reihe stehen. In der neunten Reihe wird also ausnahms-

weise der Unterschied zwischen den positiveren paaren Reihen und den negativeren unpaaren Reihen verwischt.

Von den später entdeckten Elementen würden jetzt noch in die 8. Reihe neben La, Ce, Sm die Elemente Pr, Nd, Eu kommen, in die neunte Reihe noch das Terbium (Tb = 159) und die Bestandteile des Erbiums. Dann würde, wie schon 1881 angegeben, noch das Ytterbium folgen. Die noch vorhandenen Lücken würden durch erst zu entdeckende neue Erdelemente ausgefüllt werden.

2. Im Jahre 1902.[4]) Die Elemente Cer bis Ytterbium bilden eine vierwertige Übergangsgruppe zwischen dem Lanthan und dem Tantal, einen Knoten oder eine Zone im System, gleich den Asteroiden im Sonnensystem, so daß die in der IV. Gruppe, 8. Reihe vorhandene Stelle zur Abkürzung als „Ce usw. 140—178" geschrieben werden kann.

Ich bin überzeugt, daß die eine oder die andere der beiden ausgesprochenen Ansichten sich als der Wahrheit entsprechend herausstellen wird, möglicherweise die erstere, da wir in der Chemie der seltenen Erden auf Anomalien, ja sogar auf Überraschungen vorbereitet sein müssen. Zu solchen Anomalien gehört die von Brauner zuerst konstatierte eigentümliche Natur der höheren Oxyde einiger seltenen Erdelemente. Diese höheren Oxyde schließen sich zwar an die unechten oder „ozonischen" Superoxyde an, bilden aber entweder nur höchst unbeständige oder überhaupt keine der höheren Verbindungsform RX_4 entsprechenden Salze und doch ist in denselben diese höhere Form, d. i. eine höhere Valenz der Erdelemente, als drei anzunehmen.

Aus diesem Grunde bin ich auf die Ansichten über die Stellung der Erdelemente im periodischen System, welche von Retgers[5]) 1895 (ganz dieselbe Ansicht sprach auch Biltz[6]) 1902 aus), von Steele[7]) 1901 und endlich von Werner[8]) 1905 ausgesprochen wurden, und welche auf der unrichtigen Annahme basieren, daß die allen Erdelementen zukommende Maximalvalenz drei beträgt, hier nicht eingegangen.

In der letzten Zeit hat Brauner[9]) mit Švagr einige physikalisch-chemische Konstanten der Erdelemente Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb und Th ermittelt, welche auf die relative Basizität der seltenen Erden zu schließen erlauben. Aus diesen Versuchen ergibt sich die interessante Tatsache, daß die Basizität vom Lanthan zum Samarium fällt, dann aber auf einmal beim Gadolinium größer wird. Dieses Argument scheint für die unter 1. angeführte Ansicht aus dem Jahre 1881 zu sprechen. Darnach wäre die Stellung der Erdelemente im periodischen System die folgende:

Gruppen:	o	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
8. Reihe:	128	132,9	137,4	139,0	140,25	140,97	143,9	150,44	151,93
		—	—	Gd	Tb	Dy	Er u. seine Bestandteile		
9. Reihe:				157,24	159,2	162,5	164-170		

Zur Lösung dieser Frage müssen weitere Versuche unternommen werden.

(Literatur s. S. 358.)

b) Bestimmung der Atomgewichte.*)

So wie ich in den vorhergehenden Zeilen die theoretischen und experimentellen Gründe, welche uns zu der Annahme der gegenwärtigen Atomgewichte der Elemente der seltenen Erden geführt haben, für alle Erdelemente

*) Die entsprechenden Literaturangaben findet man beim „Lanthan, Atomgewicht".

kumulativ behandelt habe, ebenso will ich hier die Hauptmethoden beschreiben, welche zur Bestimmung der Atomgewichte der Erdelemente angewendet werden.

Vor allen anderen an erster Stelle steht die sogenannte Methode der „Äquivalentbestimmung", so genannt deshalb, weil zur Zeit der Herrschaft der Gmelinschen Lehre von den Äquivalenten, welche unserer jetzigen sogenannten unitaren Theorie vorausging, mittelst derselben die stöchiometrische Größe RO ($O = 8$) ermittelt wurde, d. h. diejenige Menge, welche sich mit einem Äquivalent SO_3 ($S = 16$, $O = 8$) verbindet. Aber auch zu Beginn der 60er Jahre, als schon $O = 16$ angenommen wurde, nannte man die Größe RO, welche jetzt doppelt so groß war als früher, das Äquivalent einer Erde und diese Bezeichnung schleppte sich noch lange in die Zeiten, als die Mendelejeffschen Ideen über die Erdelemente bereits allgemein angenommen worden waren.

Diese Methode, welche als die „synthetische Sulfatmethode" zu bezeichnen ist, besteht darin, daß man eine gewogene Menge der durch Glühen des Oxalats erhaltenen Erde in das normale (meist neutrale) Sulfat überführt. Sie wird in zweierlei Weise ausgeführt.

1. Nach Bunsen löst man die Erde in verdünnter Schwefelsäure auf, dampft zur Trockne ein und verjagt den Überschuß der freien Säure durch Erhitzen auf eine Temperatur, von der man annimmt, daß dabei alle Schwefelsäure entweicht, aber das Sulfat nicht zersetzt wird, und wägt den Rückstand des wasserfreien Sulfats. Ist das Gewicht der Erde E, des Sulfats S, so ergibt sich das Molekulargewicht R_2O_3 der Erde aus der Proportion.

$E : (S - E) = X : 3SO_3 (3SO_3 = 240{,}18)$. Man zieht dann von dem für R_2O_3 erhaltenen Wert $3O = 48$ ab und halbiert den Rest von R_2, woraus das Atomgewicht des R^{III} folgt.

2. Nach Cleve und anderen. Man löst die geglühte Erde in verdünnter Salpetersäure auf, setzt zu dieser klaren Lösung einen geringen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zu (d. i. etwas mehr als zur Bildung des normalen Sulfats erforderlich), verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei die Salpetersäure entweicht und vertreibt die überschüssige Schwefelsäure wie oben.

Diese Methode wurde lange Zeit für tadellos gehalten, wenn auch die Chemiker den Überschuß der Schwefelsäure bei verschieden hohen Temperaturen durch verschieden langes Erhitzen zu vertreiben pflegten. Es wurde jedoch von Brauner und Pavlíček (1901 u. 1902) gezeigt, daß bei dieser Methode der Darstellung der normalen Sulfate in allen Fällen mehr oder weniger große Mengen saurer Sulfate gebildet werden, welche hoch über der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure siedet (338°), unzersetzt bleiben. Ja, Brauner konnte sogar nachweisen, daß noch beim mehrstündigen Erhitzen des so dargestellten Lanthansulfats auf 600° nicht sämtliche Schwefelsäure entweicht, sondern noch ein kleiner Teil als saures Sulfat vorhanden war, da die wässrige Lösung des so erhaltenen Sulfats noch gegen Äthylorange sauer reagierte, während auf andere Weise bereitetes normales Lanthansulfat eine vollkommen neutrale Lösung bildet.

Die Menge der als saures Sulfat zurückgehaltenen Schwefelsäure ist im allgemeinen desto größer, je größer die Basizität der Erde. Es muß also nach jeder Bestimmung das Sulfat in Wasser gelöst und der geringe Überschuß der jetzt infolge der Hydrolyse des sauren Sulfats freigewordenen „halbge-

bundenen" Schwefelsäure mittelst $^1/_{20}$ n Natronlauge und bei Gegenwart von Methyl- oder Äthylorange als Indikator volumetrisch bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Unterläßt man dies, so erhält man ein um mehrere Einheiten der ersten Dezimalstelle zu niedriges Atomgewicht. Man beginnt ferner einen in derselben Richtung gehenden Fehler, wenn man das äußerst hygroskopische Sulfat im gewöhnlichen, offenen Tiegel wägt. Richtige Resultate lassen sich nur erhalten, wenn man den Tiegel samt wasserfreiem Sulfat noch warm in den Braunerschen Exsikkator bringt, in welchem er sich in einer durch P_2O_5 getrockenen Atmosphäre in ein luftdicht schließendes Wägeglas verschließen läßt.

Jones (1902) behauptet, die von Brauner und Pavliček eingehend studierten Feinheiten nicht beobachtet zu haben. Näheres über die sich an diese Meinungsverschiedenheit schließende Polemik findet sich bei der Atomgewichtsbestimmung des Lanthans, wo auch die mit den Angaben von Brauner übereinstimmenden Beobachtungen von Brill angeführt werden.

Außer infolge des durch das unvollständige Vertreiben der „halbgebundenen" Schwefelsäure bedingten Fehlers sind viele Atomgewichtsbestimmungen der Elemente der seltenen Erden noch aus einem anderen Grunde unrichtig, welcher bei den übrigen Elementen in so hohem Maße nicht so oft vorzukommen pflegt. Bei der ungeheuren Ähnlichkeit dieser Erden und der Schwierigkeit, dieselben voneinander vollständig zu trennen, kommt es oft vor, daß der „Haupterde" größere oder kleinere Mengen einer „Nebenerde" beigemischt sind. Man verlangt deshalb von einer modernen Atomgewichtsbestimmung, daß die Erde fraktioniert wird und die einzelnen Fraktionen müssen ein gleiches, unveränderliches Atomgewicht ergeben. Es ist noch zu bemerken, daß nicht alle nach der Sulfatmethode ausgeführten Bestimmungen Atomgewichtsbestimmungen sind, denn dieselbe wurde in zahlreichen Fällen dazu verwendet, um durch Messung der Verbindungszahl des Elementengemischs ein Urteil über das Fortschreiten der Trennung des Erdgemischs zu erlangen.

Eine sehr brauchbare Methode der Atomgewichtsbestimmung besteht in der Umkehrung der obigen synthetischen Sulfatmethode, der „analytischen Sulfatmethode". Man bereitet zunächst das wasserhaltige normale (und neutrale) Sulfat, führt dasselbe zunächst in das wasserfreie Sulfat über und endlich wird dasselbe durch Glühen, zuletzt bei Gelbglut, in das Oxyd übergeführt. Stimmt die aus dem Verhältnis: wasserhaltiges Sulfat: Erde erhaltene Zahl mit der aus dem Verhältnis: wasserfreies Sulfat: Erde erhaltenen überein, so hat man eine sehr schöne Kontrolle der Richtigkeit der Bestimmung. Bei einer so starken Basis wie Lanthanoxyd läßt sich diese Methode unter Anwendung eines Gasgebläses nicht gebrauchen, da das Oxyd aus der Gasflamme Schwefelsäure anzieht (Brauner). Hier gibt es noch ein offenes Feld für die Anwendung elektrisch geheizter Öffen.

Andere Methoden sollen bei den einzelnen Elementen angeführt werden.

Aus allem, was hier gesagt wurde, wird es klar, warum sich bei den einzelnen Bestimmungen des Atomgewichts eines und desselben Erdelements so auffallende Unterschiede in den erhaltenen Werten zeigen, wie dies unten zu ersehen sein wird, selbst wenn dieselben von bewährten Forschern ausgeführt worden sind.

Brauner.

II. Spezieller Teil.

A) Ceriterden.

Überführung der gemischten Oxalate in lösliche Form.
Die aus den Mineralien nach den angegebenen Methoden durch Fällung mit Oxalsäure erhaltenen Oxalate müssen zunächst in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Hierfür bieten sich verschiedene Wege dar:

a) Man glüht die Oxalate und erhält so ein Gemenge der Erden, welches wahrscheinlich infolge der Bildung einer salzähnlichen Verbindung zwischen Cerdioxyd und Praseodymoxyd eine rostbraune Färbung zeigt. Die Löslichkeit dieser Oxyde in Säuren ist abhängig von ihrem Gehalte an Cer. Die Grenze der völligen Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure liegt bei einem Betrage von 45 bis 50 Proz. CeO_2 (Auer v. Welsbach[248]), Schottländer[355])). Die Lösung in Salpetersäure ist infolge ihres Gehalts an Cerisalz dunkelrot gefärbt, doch reduziert sich ein Teil des Cers beim Lösen unter Sauerstoffentwicklung (Schottländer[355]), Mengel[473])). Salzsäure reduziert die Lösung vollständig, sie ist dann durch Didymsalz rosa gefärbt. Bei einem Gehalte von über 50 Proz. CeO_2 kann zur vollständigen Auflösung des Oxydgemischs ein Zusatz von Hydroperoxyd dienen; auch kann man dasselbe durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium oder Jodammonium in Lösung bringen, was sich allerdings nur bei Verarbeitung geringer Mengen empfiehlt (Bunsen[64])). Hervorzuheben ist noch, daß die geglühten Gemische der Ceriterden stets das gesamte Cer in der vierwertigen Form enthalten, entgegen der ursprünglichen Auffassung von Bunsen, welcher behufs vollständiger Oxydation einen Zusatz von Magnesia beim Glühen für notwendig hielt.

b) Man trägt die gemischten Oxalate in konzentrierte Salpetersäure ein und erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man erhält auf diese Weise die löslichen Nitrate. Als Zwischenprodukte bilden sich schwerlösliche Oxalonitrate (Brauner[449]), R. J. Meyer u. Marckwald[519])).

c) Man kann die Oxalate auch durch längeres Kochen mit Kalilauge oder Natronlauge direkt in die Hydroxyde überführen.

Die Abscheidung geringer Mengen von Thorium aus den Erdgemischen. Da fast in jedem Rohmaterial geringe Mengen Thorium vorhanden sind, so empfiehlt es sich, eine solche Beimengung von vornherein quantitativ abzuscheiden, andernfalls konzentriert sich das Thorium bei der nachfolgenden Fällung des Cers in den Cerniederschlägen oder es wirkt bei der Fraktionierung störend. Für die Entfernung kleinerer Mengen von

Thorium kann nur eine Methode in Frage kommen, die eine quantitative Abscheidung desselben gestattet. Dieser Anforderung genügen jedoch die Verfahren, welche man zur Gewinnung des Thoriums in großem Maßstabe verwendet, nicht. Man wird also von der Fällung mit Thiosulfat, der Extraktion der Oxalate mit Ammoniumoxalat und ähnlichen Methoden absehen, da diese keine vollständige Trennung gewährleisten, oder man wird sie bei größerem Gehalt an Thorium zur Rohabscheidung desselben benutzen. Am geeignetsten und einfachsten erweist sich zur quantitativen Entfernung kleinerer Thoriummengen die Fällung mit Hydroperoxyd nach Wyrouboff und Verneuil.[450]) Man fügt zu der neutralen oder ganz schwach salpetersauren Lösung der Nitrate einige ccm einer 10 proz. Lösung von Hydroperoxyd und erwärmt auf 60 bis 70°, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Thoriumsuperoxydhydrat abscheidet, den man sofort absaugt; er enthält stets etwas Cer.

Urbain[502]) fügt zur konzentrierten Lösung der Nitrate eine frisch bereitete Lösung von Natriumacetylacetonat; der entstehende Niederschlag und die wässrige Lösung werden mit Chloroform extrahiert, worin das Thoriumsalz sehr leicht löslich ist. Sehr empfindlich ist die von Dennis[407]) angegebene Abscheidung des Thoriums mit Kaliumacid (stickstoffwasserstoffsaurem Kalium), wobei das Thorium als Hydroxyd gefällt wird; doch dürfte dieses Verfahren wegen der schweren Zugänglichkeit des Fällungsmittels praktisch kaum in Frage kommen.

Andere Abscheidungsmethoden des Thoriums, die speziell für die Trennung des Thoriums vom Cer angegeben worden sind, siehe unter „Reindarstellung des Cers".

Die Gruppentrennungen. In gewissen Fällen ist es vorteilhaft, die Erdgemische von vornherein in größere Gruppen zu zerlegen und diese dann gesondert weiter zu behandeln.

Kaliumsulfat ist das klassische Reagens für die Scheidung der Ceriterden von den Yttererden (Klaproth[9]), Berzelius u. Hisinger[11]), Mosander[33, 41]), Berlin[29])). Nach der Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung lassen sich die Erden in drei Untergruppen einteilen:

a) Erden, die fast unlösliche Doppelsulfate bilden: die Ceriterden und Scandium.

b) Erden, die leichter lösliche Doppelsulfate bilden: die Terbinerden.

c) Erden, die leicht lösliche Doppelsulfate bilden: die Yttererden im engeren Sinne.

Praktisch läßt sich die Zerlegung mit Kaliumsulfat in diese drei Gruppen nur sehr schwer durchführen, da die mittlere Löslichkeit der Doppelsulfate der Terbinerden bedingt, daß dieselben bei der fraktionierten Fällung sich sowohl den Ceriterden, als den Yttererden zugesellen; eine exakte Trennung ist daher auf diesem Wege nicht möglich. Zwar kann man die Yttererden bei starkem Vorwiegen derselben im Erdgemische mit Kaliumsulfat vollständig von den Ceriterden befreien, doch nicht ohne dabei erhebliche Verluste an Terbinerden zu erleiden. Schwieriger noch ist es, ein an Ceriterden sehr reiches und an Yttererden armes Material, etwa Monazitsandrückstände auf diese Weise von den wenigen Prozenten Yttererden zu befreien, da letztere zum größten Teile mit ausfallen (Droßbach[530])). Für solche Fälle empfiehlt Droßbach zunächst eine Rohtrennung in der Weise auszuführen, daß man die gemischten Oxalate in 50 proz. Lösung von Kaliumcarbonat auflöst und

die Lösung in viel Wasser eingießt, wobei die Ceriterden als Carbonate ausfallen, die Yttererden gelöst bleiben. Es folgt dann erst die feinere Scheidung in Form der Doppelsulfate.

In jedem Falle müssen die Fällungen in den erhaltenen Fraktionen mehrfach wiederholt werden. Das Resultat der Trennung hängt übrigens in hohem Maße von der Temperatur und der Konzentration der Lösungen ab. Im allgemeinen nimmt die Löslichkeit der Doppelsulfate mit steigender Temperatur ebenso ab, wie die der einfachen Sulfate (Bettendorf[354]).

Man sättigt die Nitratlösung der Erden in der Kälte durch Einstellen einer Kruste von Kaliumsulfatkristallen (Berzelius), oder man versetzt die Lösung mit einer heißgesättigten Lösung von Kaliumsulfat und schüttelt in verschlossenen Flaschen, um leicht eintretende Übersättigungen zu vermeiden (Bettendorf[354], Marignac[201]), trägt gepulvertes Kaliumsulfat ein und hält die Temperatur auf 35°. Bei großem Überschusse an Ceriterden kann man auch gepulvertes Kaliumsulfat in die siedende Lösung eintragen, bis das Absorptionsspektrum des Didyms in der Lösung nur noch andeutungsweise sichtbar ist (Muthmann u. Rölig[455]).

Statt des Kaliumsulfats kann man mit Vorteil das leichter lösliche und billigere Natriumsulfat verwenden. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Nitratlösung am besten bei 30°—35° mit feingepulvertem Natriumsulfat unter automatischer Rührung bis die Didymbanden im Filtrate annähernd verschwunden sind (Gibbs[91], Delafontaine[221], Smith[242], Droßbach[530]).

Um die schwerlöslichen Doppelsulfate wieder aufzulösen, kocht man sie mit konzentrierter Salpetersäure und trägt das Ganze in siedendes Wasser ein (Hisinger u. Berzelius[11], Meyer u. Marckwald[519]). Urbain[401]) empfiehlt Ammoniumacetat als Lösungsmittel, doch erhielten Muthmann und Rölig[455]) hiermit keine guten Resultate. Kocht man die Doppelsulfate mit Kali- oder Natronlauge so erhält man leicht die löslichen Hydroxyde (v. Scheele[468]), auch kann man sie durch längeres Kochen mit Oxalsäurelösung direkt in die Oxalate überführen (Auer v. Welsbach[239], Muthmann u. Rölig[455]).

Zur Scheidung der Erdgemische in die Hauptgruppen: Ceriterden, Terbinerden, Yttererden ist nach Urbain[502]) die Fraktionierung mittels der Äthylsulfate sehr geeignet. Näheres hierüber siehe unter „Trennung der Terbinerden". Eine Trennung der Cerit- und Yttererden läßt sich auch durch das sogenannte „Oxydverfahren" von Auer v. Welsbach erzielen. Siehe unter „Scheidung der Yttererden".

Cerium. Ce.

Entdeckungsgeschichte. Das Cer wurde ziemlich gleichzeitig von Hisinger und Berzelius[11]) und von Klaproth[9]) im Jahre 1803 in dem bis dahin Bastnäs-Schwerstein (Tungstein), später Cerit genannten Mineral von der Bastnäsgrube bei Ryddarhyttan in Westmanland (Schweden) entdeckt. Der Cerit war 1751 von Cronstedt[1]) aufgefunden worden. Klaproth nannte das Oxyd des neuen Elements nach der bräunlichen Färbung Ochroiterde (ὤχρα = Ocker; ὠχρός, gelblich), während Hisinger und Berzelius demselben zu Ehren der Entdeckung des Planeten Ceres (Piazzi 1801) den Namen Cerium gaben. Etymologisch ganz richtig schlug später Klaproth vor den Namen in Cererium abzuändern, doch hat sich die sprachlich unbequeme Bezeichnung nicht eingebürgert. Aus der von den Entdeckern gewonnenen Cererde isolierte dann Mosander[36, 43]) im Jahre 1839 das Lanthan und 1842 das Didym. Mosander hat zuerst die Eigenschaften des annähernd reinen Cers beschrieben und darf somit als der eigentliche Entdecker des Elements gelten.*)

Vorkommen. Das Cer kommt in allen Mineralien, die Ceriterden enthalten, als Hauptbestandteil derselben vor (siehe das Kapitel über das Vorkommen der seltenen Erden). Zur Gewinnung reiner Cerpräparate benutzt die chemische Technik ausschließlich den Monazitsand, und zwar die Rückstände, aus denen das Thorium extrahiert worden ist. Von anderen weniger seltenen und darum billigeren Mineralien kommen Cerit und Orthit in Betracht.

Verbindungen des Cers (siehe das Kapitel: „Valenz der seltenen Erden"). Das Cer bildet in seiner stabilen dreiwertigen Oxydationsstufe farblose Verbindungen, die meist analog zusammengesetzt und vielfach isomorph mit denen des Didyms und Lanthans sind. (Ceroverbindungen.) Außerdem tritt es in seiner höheren Oxydationsstufe vierwertig auf. (Ceriverbindungen). Die Verbindungen des vierwertigen Cers sind gelb bis rot gefärbt und durch leichte Reduzierbarkeit und hydrolytische Spaltbarkeit ausgezeichnet; sie sind nicht isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der dreiwertigen Erden und zeigen wesentlich andere Löslichkeitsverhältnisse. Die Salze des Cers leiten sich also von den beiden Oxyden Ce_2O_3 und CeO_2 ab. Außerdem kennt man ein Hydrat des Cerperoxyds, welches aus dem drei- oder vierwertigen Cer durch Einwirkung von H_2O_2 erhalten wird.

Abscheidung und Reindarstellung des Cers. Das Cer ist von

*) Siehe „Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler", herausgegeben von O. Wallach. Leipzig 1901 bei Wilhelm Engelmann, Bd. II, S. 295, Brief von Berzelius vom 13. Mai 1842.

allen Elementen der Cerit- und Yttererdengruppe verhältnismäßig am leichtesten in reinem Zustande zu isolieren. Sämtliche Methoden, die zu seiner Abscheidung empfohlen worden sind, gründen sich auf die speziellen Eigenschaften der höherwertigen Oxydationsstufe. Die Abscheidung muß also stets mit einer oxydierenden Operation verbunden sein, falls nicht das Cer bereits im Ausgangsmaterial als Ceriverbindung vorliegt.

Überführung des Cers in den vierwertigen Zustand. Die Oxydation des Cers im Ausgangsmaterial geschieht am einfachsten durch Verglühen der Oxalate zu Oxyden; da diese aber bei einem Gehalte von über 45 Proz. CeO_2 in Säuren nur teilweise löslich sind (s. S. 46), so geht man in solchen Fällen besser von den Hydroxyden aus, die man durch Fällung der Chlorid- oder Nitratlösung der Erden mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Hydroperoxyd erhält. Man kocht so lange, bis der durch Bildung von Cerperoxydhydrat rotbraun gefärbte Niederschlag die reingelbe Färbung des Cerihydroxyds angenommen hat und dekantiert. Mengel[471]) verwendet statt des Hydroperoxyds Natriumperoxyd, Gibbs[91]) Bleisuperoxyd und Salpetersäure, Wägner u. Müller[610, 620]) Wismuttetroxyd. In saurer Lösung läßt sich die Oxydation des Cers unter gewissen Bedingungen mit Ammoniumpersulfat erreichen (v. Knorre[425, 432])). Auf elektrolytischem Wege oxydiert Sterba[544]), indem er die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung der Nitrate mit einem Strome von ND_{100}, 0,5 bis 0,7 Amp. und 2 Volt anodisch oxydiert. Bei der Mehrzahl der Methoden zur Abscheidung des Cers wird Oxydation und Fällung in einer Operation gemeinsam vorgenommen:

Methoden von Mosander.

a) Extraktion der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure. Behandelt man die geglühten Oxyde der Ceriterden mit sehr verdünnter Salpetersäure, so kann man die Hauptmenge des Didyms und Lanthans extrahieren. Es bleibt ein unreines Ceroxyd zurück (Mosander[33]), Zschiesche[105])). Behandelt man die Oxyde mit stärkerer Salpetersäure, so kann man bei geeigneter Leitung der Operation das gesamte Cer als basisches Cerinitrat abscheiden. Dasselbe wird dann zweckmäßig zur weiteren Reinigung in Ceriammoniumnitrat übergeführt (s. weiter unten). Genaue Vorschriften für die Ausübung dieses Verfahrens siehe bei Auer v. Welsbach[248]) und Schottländer[355]).

b) Oxydierende Fällung des Cers mit Chlorgas. Die mit überschüssiger Kalilauge aus der Lösung der Ceriterden gefällten Hydroxyde werden in Suspension mit Chlorgas behandelt. Hierbei geht das Cer in gelbes Cerihydroxyd über, welches ungelöst bleibt, während die anderen Erden als Chloride und Hypochlorite in Lösung gehen. Man setzt von Zeit zu Zeit etwas Kalilauge zu. Dieses Verfahren ist bis in die neueste Zeit vielfach angewendet worden; es hat den unbestreitbaren Vorzug vor vielen anderen Methoden, das Cer vollständig aus der Lösung zu entfernen, doch ist der erhaltene Niederschlag sehr unrein, so daß die Chlorierung, welche an sich lange Zeit in Anspruch nimmt, häufig wiederholt werden muß. Das Verfahren kann mit Vorteil wohl nur zur Entfernung kleinerer Mengen Cer benutzt werden (Mosander[41]), Mengel[471])).

Methode von Popp. Popp setzte zur neutralen Chloridlösung Natriumacetat und leitete Chlor ein. Es fällt basisches Ceriacetat, jedoch bleibt etwas Cer in Lösung (Popp[87]), Erk[106])).

Methode von Debray.[237]) Die Nitrate der Erden werden mit der

8- bis 10 fachen Menge Kaliumnitrats bei 300 bis 350° bis zum Entweichen von Stickstoffoxyden geschmolzen. Cer wird als unlösliches basisches Nitrat in der Schmelze abgeschieden. Man laugt mit Wasser und etwas Salpetersäure aus und wiederholt die Operation mit dem Rückstande sowohl, als auch mit der eingedampften Lösung. Um die Schmelztemperatur der Nitrate herabzusetzen und auf diese Weise in einer Operation ein reines Cer zu erhalten, mischen Dennis und Magee[380]) die Nitrate mit einem molekularen Gemenge von Kalium und Natriumnitrat. Die Zersetzung beginnt bei 230°; man erhitzt auf 300°, bis die Gasentwickelung aufgehört hat. Der Rückstand wird mit Salpetersäure und Wasser ausgewaschen und soll fast reines Cerdioxyd darstellen. Wyrouboff und Verneuil[422]) machen zuungunsten des Debrayschen Verfahrens geltend, daß gerade bei höherer Temperatur das Cerdioxyd eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von festen Verbindungen mit den Oxyden der dreiwertigen Erden zeigt, daß daher das Prinzip der Methode die Trennung des Cers vom Didym und Lanthan geradezu erschwere. Das Verfahren ist zum mindesten sehr umständlich und zeitraubend und kommt schon deshalb für die Abscheidung des Cers heute kaum mehr in Frage.

Methode von Hermann, Bunsen, Brauner. Diese Methode beruht auf der hydrolytischen Zersetzung des Cerisulfats oder Cerinitrats unter Abscheidung eines unlöslichen basischen Cerisalzes. Hierbei bleiben die anderen Erden gelöst. Hermann[48]) führte zuerst das nach Mosander mit Salpetersäure extrahierte und so vorgereinigte Ceroxyd mit Schwefelsäure in Cerisulfat über und schied aus der wässrigen Lösung desselben durch Kochen basisches Cerisulfat ab. Bunsen[64]) löst das Oxydgemisch in konzentrierter Salpetersäure, verdampft bis zur Sirupkonsistenz und gießt in schwach salpetersäurehaltiges siedendes Wasser ein. Holzmann[65]) ändert das Verfahren derart ab, daß er die konzentrierte wässrige Lösung der Nitrate mit 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in Wasser einträgt. Bunsen[132]) verwendet später auf 250 g der Ceritoxyde 3 l Wasser mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und kocht einige Zeit. Der basische Niederschlag wird mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, in wenig Schwefelsäure gelöst und wieder gefällt. Diese Operation muß so lange wiederholt werden, bis das Oxyd den rötlichen Ton vollständig verloren hat. Bei diesen Fällungen und Wiederauflösungen bleibt stets eine nicht unerhebliche Menge an Cer in Lösung, so daß die endgültige Ausbeute an reinem Produkt eine sehr schlechte ist. Brauner[258]) benutzt deshalb zur Wiederauflösung der Niederschläge nicht Schwefelsäure, sondern Salpetersäure, wodurch eine vollständigere Hydrolysierung erreicht wird. (Cerinitrat ist stärker hydrolytisch gespalten, als Cerisulfat.) Dieses viel benutzte Verfahren ist zweifellos eines der wirksamsten, einfachsten und billigsten von allen angegebenen, jedoch hat es den Nachteil, daß ein Teil des Cers bei den anderen Erden bleibt, und daß außerdem die Ausbeute durch Verluste bei der Wiederholung der Fällungen beeinträchtigt wird. Brauner[225]) hat durch einen quantitativen Versuch nachgewiesen, daß sich nach seinem Verfahren 81 Proz. des gesamten Cergehalts im reinen Zustande gewinnen läßt.

Methode von Wyrouboff und Verneuil. A. Die aus dem Oxalat durch Glühen erhaltenen Oxyde werden in Salpetersäure gelöst*), die Lösung wird

*) Falls die Oxyde unlöslich sind, werden die Oxalate durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt und aus der Nitratlösung die Hydroxyde unter Zusatz von etwas Hydroperoxyd in der Siedehitze gefällt. Das Kochen muß so lange Zeit fortgesetzt werden

zur Sirupskonsistenz eingedampft und zum halbflüssigen Rückstand eine fünfprozentige Ammoniumnitratlösung zugefügt. (Die 30- bis 40fache Gewichtsmenge des angewandten Oxyds.) Man erhitzt zum Sieden; entsteht kein Niederschlag, so fügt man tropfenweise verdünntes Ammoniak zu, bis gerade ein bleibender Niederschlag entsteht. Man kocht, bis die Flüssigkeit ihre Gelbfärbung vollkommen verloren hat und rein violett erscheint. Der Niederschlag ist leicht filtrierbar und auswaschbar und soll völlig frei von Didym, Lanthan und Yttererden sein. Es werden auf diese Weise 75 Proz. des Gesamt-Cergehalts gefällt.

B. Der sirupöse Rückstand der eingedampften Nitratlösung wird mit Wasser aufgenommen (300 ccm auf 1 g Oxyd). Man kocht und setzt eine 5proz. Ammoniumsulfatlösung zu (2 ccm auf 1 g Oxyd). Der Niederschlag enthält 90 bis 100 Proz. des vorhandenen Cers und ist frei von anderen Erden. Aus dem Filtrat kann man den Rest des Cers folgendermaßen abscheiden: Man setzt zur heißen Lösung der Nitrate 0,1 g Ammoniumpersulfat und 2 ccm einer 50proz. Natriumacetatlösung auf 1 g Oxyd. Man kocht, bis die Flüssigkeit vollständig klar ist und filtriert. Die Methode hat vor der Bunsenschen, mit der sie eng verwandt ist, den Vorzug, eine größere Ausbeute und reineres Anfangsprodukt zu liefern.

Methode von Auer v. Welsbach[248]), Schottländer.[355]) Die Methode beruht auf der schweren Löslichkeit des Ceriammoniumnitrats in Salpetersäure. Die Oxyde werden in Salpetersäure in der Hitze gelöst, man setzt das halbe Volumen Wasser zu und eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat. (Auf 100 g Oxyde 100 g NH_4NO_3.) Man dampft ein, bis an der Oberfläche die roten Kristalle des Ceriammoniumnitrats sich abzuscheiden beginnen. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle werden abgepreßt und aus Salpetersäure (100 Teile HNO_3 vom spez. Gew. 1,4 und 66 Teile Wasser) so lange umkristallisiert, bis beim Glühen des Salzes das zurückbleibende Oxyd nicht mehr rötlich, sondern ganz schwach gelblich gefärbt ist. Meyer und Marckwald[519]) kristallisieren aus konzentrierter Salpetersäure ohne Wasserzusatz um, Muthmann und Rölig[455]) lösen das Salz in möglichst wenig heißem Wasser und fällen es mit konzentrierter Salpetersäure wieder aus. Die Methode ist sehr bequem, doch bleibt ein erheblicher Teil des Cers gelöst.

Methode von Witt und Theel.[501]) Die Lösung der gemischten Ammoniumdoppelnitrate (112 g im Liter) wird mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat (23 g) in der Siedehitze oxydiert. Bedingung ist, daß die Lösung stets neutral bleibt. Zu diesem Zweck wird, um die freiwerdende Schwefelsäure zu beseitigen, von Zeit zu Zeit Calciumcarbonat zugesetzt und die Reaktion dauernd mit Congo- und Lackmuspapier geprüft, bis sie neutral bleibt. Der Niederschlag von basischem Cerisulfatnitrat und Calciumsulfat ist leicht filtrierbar. Die Methode hat den Vorteil, das Cer quantitativ in einer Operation zu entfernen, doch ist der Niederschlag ziemlich unrein (vergl. Meyer u. Marckwald[519])).

Methode von Meyer und Koß.[560]) Die Lösung der Nitrate (100 g) wird mit Ammoniak neutralisiert, bis eben eine Trübung erscheint, zum Sieden gebracht und eine Lösung von 50 g Magnesiumacetat in 500 ccm 3proz. Hydroperoxyds eingetropft. Der Niederschlag von basischem Acetat wird in

bis das Cerperoxyhydrat vollständig zersetzt, d. h. bis die rotbraune Färbung des Niederschlags in eine rein gelbe übergegangen ist, weil die Gegenwart von Peroxyden beim nachfolgenden Lösen in Salpetersäure Reduktion zu Cerosalz veranlaßt.

der Hitze abgesaugt und bei 120° getrocknet. Er ist leicht löslich in Säuren. Die Methode entfernt das Cer vollständig und eignet sich besonders für die Abscheidung geringerer Cermengen.

Methode von Koppel.[461]) Die Ceritoxyde werden in einer methylalkoholischen Lösung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Auf Zusatz von Pyridin kristallisiert Ceripyridiniumchlorid, welches durch Umkristallisieren aus Äthylmethylalkohol unter Zusatz von Äther gereinigt wird. Die Methode ist geeignet zur Darstellung kleiner Mengen reinen Cers.

Methode von Stolba-Droßbach. Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat. Kaliumpermanganat wirkt auf Cerosalze nur oxydierend ein bei Gegenwart einer Base, welche die freiwerdende Säure neutralisiert und zugleich das Cer als Hydroxyd ausfällt. Winkler[96]) wählte als solche Quecksilberoxyd, Stolba[170]) Zinkoxyd. Muthmann und Rölig[455]) benutzten mit Vorteil Zinkoxyd und Kaliumpermanganat zur Abscheidung der Reste des Cers, die bei der Trennung mit Ceriammoniumnitrat in der Mutterlauge bleiben. Man neutralisiert die Lösung, trägt Zinkoxyd ein und setzt unter Umrühren eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat zu, bis die Rotfärbung bestehen bleibt. Der Vorgang vollzieht sich nach Muthmann und Rölig im Sinne der Gleichung:

$$3\,Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4\,ZnO + 6\,H_2O = MnO_2 + KNO_3 + 4\,Zn(NO_3)_2,$$

Droßbach[418, 628]) empfahl den Cergehalt der Lösung durch Titration in einem aliquoten Teile derselben zu bestimmen derart, daß man die Hydroxyde mit Ammoniak ausfällt und mit Kaliumpermanganat bis zur Rotfärbung titriert:

$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2.$$

Man setzt dann zur Hauptmenge einen kleinen Überschuß von Kaliumpermanganat und die für die quantitative Fällung des Cers berechnete Menge Alkali, auch kann man im großen als Fällungs- und Neutralisationsmittel die Carbonate der Ceriterden selbst verwenden oder auch ein Gemisch von Kaliumpermanganat und Natriumcarbonat verwenden (1 Mol $KMnO_4$ und 6 Mol Na_2CO_3). Böhm[630]) benutzt statt Natriumcarbonat Natronlauge und bestimmt zunächst ebenfalls in einer Vorprobe von Fall zu Fall sowohl die zur Fällung des Cers erforderliche Menge Alkali, als auch das Volumen der Kaliumpermanganatlösung, das zur völligen Oxydation des Cers notwendig ist. Auch Muthmann und Weiß[656]) bestimmen den Cergehalt, und zwar titrimetrisch nach v. Knorre[425, 520, 685]), worauf der Zusatz von Natriumcarbonat und Kaliumpermanganat nach der Gleichung:

$$6\,Ce(NO_3)_2 + 2\,KMnO_4 + 8\,Na_2CO_3 + 16\,H_2O = 6\,Ce(OH)_4 + 2\,Mn(OH)_4 + \\ + 16\,NaNO_3 + 2\,KNO_3 + 8\,CO_2$$

berechnet wird. Die Fällung geschieht in der Kälte.

Der so erhaltene Niederschlag von Cerihydroxyd und Mangansuperoxydhydrat ist natürlich nicht frei von den anderen Erden. Es wird empfohlen, ihn mit sehr verdünnter Salpetersäure auszulaugen, um die mitgefällten Erden zu entfernen (siehe Droßbach, Böhm, l. c., sowie R. J. Meyer[628])); doch ist diese Operation häufig schwer durchführbar, weil der Niederschlag leicht vollständig in Lösung geht. — Sehr gute Resultate erzielt man mit der Anwendung von Magnesia. Man verrührt in einem beliebigen Volumen einer 3 proz. Kaliumpermanganatlösung eine feine Aufschwemmung von Magnesia, hält die Flüssigkeit durch einen automatischen Rührer in starker Bewegung und tropft die Lösung der Erden, die vorher mit Kalilauge neutralisiert wird, bis eine Trübung erscheint, so lange ein, bis das Kaliumpermanganat fast völlig

entfärbt ist. Das Filtrat ist dann frei von Cer und der Niederschlag enthält nur eine sehr geringe Menge der anderen Erden. Er wird abgesaugt, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bis zur Lösung gekocht, und das Cer als Oxalat gefällt. Für die Abscheidung des Cers in größerem Maßstabe empfiehlt es sich, falls man möglichst schnell reines Cer erhalten will, eine Fällungslösung anzuwenden, die auf 1 Mol $KMnO_4$ etwas weniger Na_2CO_3 enthält als 4 Mol entspricht; handelt es sich dagegen weniger um die Reinheit als um die absolut vollständige Entfernung des Cers, so sind etwas mehr als 4 Mol Na_2CO_3 auf 1 Mol $KMnO_4$ anzuwenden. Den annähernden Cergehalt der zu fällenden Lösung stellt man am einfachsten durch Titration mit MgO und $KMnO_4$ in der auf S. 222 angegebenen Weise fest. (R. J. Meyer und Schweitzer, unveröffentlicht.)

Die vorstehend beschriebenen Abscheidungsmethoden des Cers mit Kaliumpermanganat sind etwas ausführlicher behandelt worden, weil sie an Einfachheit der Ausführung alle anderen Verfahren übertreffen. Sie sind auf beliebig zusammengesetzte Erdgemische anwendbar und gestatten, das Cer in einer Operation vollständig zu entfernen.

Reindarstellung des Cers. Die Darstellung von chemisch reinen Cerpräparaten gelingt im allgemeinen nicht durch die Anwendung nur einer der vorstehend angeführten Methoden. Zwar gelangt man durch mehr oder weniger häufige Wiederholung derselben Operation stets zu einem Produkte, dessen Oxyd das Hauptkennzeichen des reinen Cerdioxyds, nämlich eine fast weiße, nur ganz schwach gelblich getönte Nuance zeigt und dessen Salze in konzentrierter Lösung kein Absorptionsspektrum mehr erkennen lassen, doch empfiehlt es sich, stets zwei Methoden miteinander zu kombinieren, z. B. zunächst durch Umkristallisieren des Ceriammoniumnitrats oder durch Fällung als basisches Sulfatnitrat die erste Abscheidung zu bewirken und dann mit Kaliumpermanganat die Reindarstellung zu vollenden. Ebenso kann man die umgekehrte Reihenfolge wählen. Das verhältnismäßig reinste Cer ergeben nach der ersten Fällung die Methoden von Bunsen-Brauner, die von Wyrouboff und Verneuil und die Kaliumpermanganatmethoden. Als Verunreinigung des Cers kommt vor allen Dingen das Lanthan in Betracht, das ihm am hartnäckigsten anhängt und dessen Gegenwart im Funken- und Bogenspektrum selbst von rigoros gereinigten Cerpräparaten meist zu erkennen ist. Außer dem Lanthan ist das Thorium ein steter Begleiter des Cers, wenn man es nach einer Methode abscheidet, bei der hydrolytische Vorgänge in Frage kommen. Es ist darum vorteilhaft, wie bereits erwähnt, das Thorium mit Hydroperoxyd zu entfernen, ehe man zur Abscheidung des Cers schreitet. (Siehe S. 175).

Zur speziellen Trennung kleiner Mengen Thorium vom Cer empfahl Lecoq de Boisbaudran[252]) Kupferoxydul, Schützenberger und Boudouard[418]) Kupferoxyd, jedoch ist die Fällung des Thoriums mit diesen Mitteln nach Wyrouboff und Verneuil[422]) und nach Urbain[502]) eine unvollständige. Folgende Methode wird von Wyrouboff und Verneuil zu diesem Zwecke empfohlen: Man fällt die Nitratlösung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniak, wobei sich nach längerem Digerieren der größte Teil des Thoriums auflöst. Zur Entfernung des Restes wird wasserfreies Ceriumsulfat hergestellt und aus dessen Lösung in Eiswasser das Sulfathydrat abgeschieden, welches dann absolut frei von Thorium ist.

Näheres über die Reindarstellung des Cers siehe bei Brauner[608]) und bei R. J. Meyer.[628])

Atomgewicht des Ceriums, C = 140,25.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Cer tritt in den zwei Verbindungsformen CeX_3 und CeX_4 auf.

Für die Annahme unseres jetzigen Atomgewichts des Ceriums von der Größenordnung 140, welches dem Dreifachen eines den Ceroverbindungen entsprechenden, 46,75 betragenden ersten H-Äquivalents und dem Vierfachen, des den Ceriverbindungen entsprechenden, 35,1 betragenden zweiten H-Äquivalents gleich ist, sind die folgenden Gründe maßgebend:

1. Das Verhalten der Salze der niederen Verbindungsform des Ceriums (der Cerosalze CeX_3) zeigt, daß in den wässrigen Lösungen derselben das dreiwertige Kation $Ce^{\cdots}$ enthalten ist. Das ebullioskopische Verhalten der Lösung des Cerchlorürs in Nichtelektrolyten bestätigt ebenfalls unser Atomgewicht.

2. Die Atomwärme des metallischen Cers ist = 6,3, in Übereinstimmung mit der Regel von Dulong-Petit.

3. Die Eigenschaften des Cers und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 140 eines in der IV. Gruppe, 8. Reihe (IV—8) stehenden Elementes.

Näheres siehe in der Einleitung S. 152 u. 167.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Für das Atomgewicht des Cers liegt die nicht geringe Reihe von 28 Bestimmungen vor, wie wir sie kaum für ein anderes „gewöhnlicheres" Element besitzen.

1. Berzelius[1]) führt in seinen Atomgewichtstabellen vom Jahre 1814 und 1818 für das Cer das Atomgewicht Ce = 137,9 an, doch bezieht sich dasselbe auf das „Cererde" genannte Gemenge von Erden. Die Atomgewichtsbestimmung selbst scheint von Hisinger[1a]) 1814 ausgeführt worden zu sein durch indirekte Ermittelung des Sauerstoffgehalts des Ceroxyduls. Es sei hier noch eine von Otto[1b]), 1840, ausgeführte Atomgewichtsbestimmung erwähnt, welche Ce = 138,91 ergab. Nähere Angaben fehlen.

2. Beringer[2]) 1842. a) Eine neutrale Lösung von Cerchlorür wurde aus Cerocarbonat und Salzsäure bereitet und in derselben das gegenseitige Verhältnis von Ce_2O_4 und AgCl bestimmt. Aus vier Versuchen ergibt sich Ce = 142,06.

b) Im trockenen Cerosulfat wurde das Verhältnis $Ce_2O_4 : 3BaSO_4$ bestimmt. Aus vier Versuchen folgt das Atomgewicht Ce = 142,49.

3. Rammelsberg[3]) 1842. Aus 0,413 g Cerosulfat wurde 0,244 g Ce_2O_4 durch Kalihydrat gefällt und aus dem Filtrate 0,513 g $BaSO_4$ erhalten. Aus dem Verhältnis $Ce_2O_4 : 3BaSO_4$ folgt das Atomgewicht Ce = 135,59.

4. Hermann[4]), 1843. Aus 23,532 g gelöstem $Ce_2(SO_4)_3$ wurden 29,160 g Bariumsulfat gefällt, woraus Ce = 138,52. Es sei gleich hier bemerkt, daß das Bariumsulfat bedeutende Mengen von Cer „mitreißt", so daß diese Bestimmungsmethode unrichtige Resultate liefert.

5. Marignac[5]), 1848. In derselben Weise, wie Hermann (4) fand Marignac durch drei Versuche, daß 100 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ 122,40 Teile $BaSO_4$ liefern, woraus Ce = 142,05.

6. Marignac[6]), 1848. Zu einer Lösung des wasserfreien Cerosulfats wurde eine Chlorbariumlösung von bekanntem Gehalt hinzugefügt, bis keine Fällung

mehr stattfand. Dann wurde die offenbar ceroschwefelsaures Barium enthaltende Lösung mit einer Cerosulfatlösung von bekanntem Gehalt gefällt, bis keine Fällung des Bariums mehr stattfand. Das wahre Verhältnis $Ce_2(SO_4)_3 : 3BaCl_2$ nahm Marignac als in der Mitte zwischen diesen extremen Enden liegend an. Die in den 9 Versuchen benutzten Cersulfatmengen betrugen 11,014—14,888 g und die entsprechenden Chlorbariummengen 11,990 resp. 12,050 bis 16,223, resp. 16,283 g. Das aus diesen interessanten, aber offenbar fehlerhaft interpretierten Versuchen abgeleitete Atomgewicht beträgt Ce = 142,43.

7. Kjerulf[7]) 1853. Er behandelte Ceroxydhydrat mit Oxalsäure und erhielt durch Verbrennung des Oxalats, welches, wie Bunsen[8]) bemerkt, offenbar ein basisches Oxalat enthielt, das völlig unbrauchbare Atomgewicht Ce = 174,6.

8. Bunsen und Jegel[8]), 1858. a) Eine Lösung von Cerosulfat wurde mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat geglüht und das Ceroxyd gewogen. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt. Zwei Versuche. Aus dem Verhältnis $Ce_2O_4 : 3BaSO_4$ ergibt sich das Atomgewicht Ce = 138,29.

b) In einem Versuch wurde Ceroxalat verbrannt und aus 0,3530 g Ceroxalat 0,1913 Ce_2O_4 und 0,0506 g H_2O erhalten. Aus dem Verhältnis $Ce_2(C_2O_4)_3 : Ce_2O_4$ folgt das Atomgewicht Ce = 140,25, also genau unsere heutige Zahl.

9. Rammelsberg[9]), 1859. Ceroxalat wurde verbrannt und CO_2 sowie H_2O gewogen. Aus dem Verhältnis $Ce_2(C_2O_4)_3 : 6CO_2$ ergibt sich das Atomgewicht Ce = 138,19.

10. Wolf[10]), 1868. Seine Resultate sind nach seinem Tode von Genth publiziert worden. Unter Bunsens Leitung wurden die Cerpräparate in der Form des basischen Cerisulfats so lange und so intensiv gereinigt, bis sie ein Ceroxyd lieferten, welches Wolf als „weiß" bezeichnet. Das erhaltene Cerosulfat wurde dann noch viele Male umkristallisiert, bis sich keine Spur von Didym vor dem Spektroskop zeigte. In dem wasserhaltigen Sulfat wurde zuerst durch mäßiges Erhitzen sein Wassergehalt ermittelt und dann wurde es analysiert. Aus seiner wässrigen Lösung wurde durch Oxalsäure das Oxalat gefällt und zum Ceroxyd verglüht. Dieses wurde jodometrisch analysiert, um den Gehalt an Ce_2O_3 zu ermitteln, doch ist es sicherer, die direkt erhaltenen Ceroxydmengen zur Berechnung des Atomgewichts zu verwenden. Es zeigte sich, daß das Cerosulfat desto weniger Ceroxyd enthält, je öfter man es umkristallisiert. Aus dem Mittelwert der acht Versuche, die das Verhältnis $Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4 = 100 : 60{,}366$ ergaben, ergibt sich das Atomgewicht Ce = 138,75, aus dem letzten Versuch allein ($Ce_2O_4 = 60{,}265$ Prozent) ergibt sich das Minimum Ce = 138,03.

Brauner hat (siehe 14) durch Versuche nachgewiesen, daß bei der von Wolf befolgten Arbeitsweise zu niedrige Zahlen für das Atomgewicht erhalten werden mußten.

11. Wing[11]), 1870, wiederholte Wolfs Versuche und auch sein Reinigungsverfahren des Cers und erhielt als Mittel von zwei Versuchen aus 100 Teilen $Ce_2(SO_4)_3$ 60,244 Teile Ce_2O_4, woraus sich das Atomgewicht Ce = 137,88 ergibt.

12. Bührig[12]), 1875, reinigte sein Cermaterial so lange, bis es frei von Didym war. Er verließ die Methode der Analyse des Sulfats, weil er fand,

daß dasselbe auch nach wiederholtem Umkristallisieren freie Schwefelsäure enthält und die letzten Spuren Wasser schwer zu entfernen sind, ohne daß das Sulfat beginnende Zersetzung erleidet. Diese beiden Fehlerquellen führten nach Bührig wahrscheinlich dazu, daß Wolf das Atomgewicht zu niedrig fand. Er analysierte deshalb das Oxalat, welches er aber, um die Bildung eines basischen Salzes auszuschließen, aus Salzsäure umkristallisierte, wobei dasselbe durch das weniger C_2O_4 als das normale Oxalat enthaltende Oxalochlorid verunreinigt werden mußte. Dieser Umstand bedingt ein zu hohes Atomgewicht. Es wurden etwa je 10 g betragende Mengen solches lufttrockenes „Ceroxalat", wie bei der organischen Analyse, verbrannt und die Produkte CO_2 und H_2O (in 10 Versuchen), ferner Ce_2O_4 (in 5 Versuchen) gewogen. 100 Teile Ceroxalat ergaben im Mittel 48,255 (48,248—48,262) Teile CO_2 und 63,432 (63,417—63,446) Teile Ce_2O_4. Das erhaltene Ceroxyd war gelb (von Spuren von Superoxyd, Brauner) und ging bei starkem Glühen unter Gewichtsabnahme in ein hell lachsfarbenes über, das Cerpräparat konnte demnach nicht ganz rein gewesen sein!

a) Aus dem Verhältnis $Ce_2(C_2O_4)_3 : Ce_2O_4$ ergibt sich das Atomgewicht Ce = 141,43.

b) Aus dem Verhältnis $Ce_2(C_2O_4)_3 : 6CO_2$ ergibt sich Ce = 141,59. Beide Zahlen sind entschieden zu hoch.

13. Robinson[13]), 1884. Sorgfältig gereinigtes Ceroxalat wurde durch Erhitzen im Strome von getrocknetem Chlorwasserstoff und etwas Kohlensäure, um die freigewordene Kohle zu verbrennen, in das wasserfreie Cerchlorid umgewandelt und die noch etwa anwesende freie Salzsäure durch Verweilen im trockenen Vakuum über Kalk entfernt. Das gewogene Chlorid wurde dann in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung mit einer salpetersauren Lösung von gewogenem, reinem Silber so lange gefällt, bis die Bildung des Chlorsilberniederschlags nicht mehr erfolgte. Leider wurde vom Verfasser der Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser keine Rechnung getragen, so daß er zur vollständigen Fällung desselben oder zur Erreichung des sogenannten „Silberendes" etwas mehr Silber verbrauchen mußte, als der Umwandlung des Chlors in das Chlorsilber entspricht (siehe näheres darüber im II. Band beim Magnesium, Calcium, Strontium und Barium). Diese Fehlerquelle mußte zu einem etwas zu kleinen Atomgewicht führen, vorausgesetzt, daß derselben keine andere Fehlerquelle entgegenwirkte (z. B. die Anwesenheit von einer Spur basischen Chlorids in dem wasserfreien Chlorid).

Es wurden sieben Versuche ausgeführt, wobei zwischen 5,5361—7,0077 betragende Mengen von Cerchlorid verwendet und 7,26630—9,20156 g Silber verbraucht wurde. Mit Ag = 107,93 und Cl = 35,457 berechnet daraus Robinson das Atomgewicht Ce = 140,259 (Minimum 140,157, Maximum 140,364). Mit den neuesten Atomgewichten Ag = 107,92 und Cl = 35,47 berechne ich Ce = 140,19. Beide Zahlen sind auf das Vakuum reduziert.

14. Brauner[14]), 1885. Die Cerpräparate wurden durch eine Abänderung der Bunsenschen Methode, d. i. durch elfmalige Wiederholung der hydrolytischen Zersetzung des Cerisulfatnitrats von allen fremden Erden befreit und in das Cerosulfat übergeführt. Um das völlig neutrale und normale Sulfat zu erhalten, wurde das erhaltene Sulfat in der Hitze entwässert, in Eiswasser gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Dieser Prozeß der Fällung wurde eventuell wiederholt. Das Sulfat wurde durch Erhitzen entwässert, in Eis-

wasser gelöst und durch Erwärmen der Lösung ein Hydrat (mit 5 oder $6H_2O$) des Sulfats gefällt. Das Sulfat wurde in einen Platintiegel gebracht und in einem Schwefelbade entwässert und genau gewogen. Dann wurde es zunächst durch schwaches, später durch starkes Glühen in das Ceroxyd umgewandelt.

Brauner führte im ganzen 23 Versuche aus. Dabei wurden 1,28448 bis 4,97694 g betragende Mengen von $Ce_2(SO_4)_3$ eingewogen und 0,77845 bis 3,01372 g betragende Mengen Ceroxyd erhalten. Im Mittel war das Verhältnis $Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4 = 100 : 60,5729$ (Min. = 60,5486, Max. = 60,6043). Daraus ergibt sich das Atomgewicht Ce = 140,22.

Dieselbe Abhandlung enthält eine eingehende, auf Versuche gestützte Kritik der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen. Auch findet Brauner Andeutungen darüber, daß in einigen Fraktionen seiner Cerpräparate ein fremdes, dem Cerium ähnliches Element enthalten ist.

15. Schützenberger[15]), 1895. Wiederholt gereinigtes Cerosulfat wurde bei 440° entwässert, die Lösung wie bei Rammelsberg in (3) mit Kalihydrat gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und nochmals mit Kalihydrat gefällt und im Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Aus seinem Versuche berechnet Schützenberger das Atomgewicht Ce = 139,45. Da das Bariumsulfat infolge des „Mitreißens" von Kalisalzen zu schwer sein mußte, so mußte auch aus diesem Grunde ein zu niedriges Atomgewicht resultieren.

In derselben Abhandlung behauptet Schützenberger, daß man bei der Atomgewichtsbestimmung des Cers nach der Methode von Brauner unrichtige Werte erhält, denn dieselben sollen mit der Glühtemperatur des Ceroxyds variieren. Auch durch Synthese des Sulfats aus dem Oxyd erhielt Schützenberger zwischen Ce = 139—143 variierende Werte. Er gibt ferner an, daß verschiedene Fraktionen der nach Debrays Methode gereinigten Cerpräparate von Ce = 139,4 bis 135,2 sinkende Atomgewichte ergeben.

Bei dieser Gelegenheit seien auch die übrigen teils späteren Arbeiten von Schützenberger über die zusammengesetzte Natur des Cers erwähnt. Zunächst wird gezeigt[15a]), daß das Sulfat des Ce_1 bei der Umwandlung in das Oxyd bei Kirschrotglut Ce = 139,5 ergibt, bei der Analyse mittels Bariumsulfat: Ce = 139,5, bei der Umwandlung in das Oxyd bei starker Rotglut: Ce = 129,0—138,8. Die Synthese des Sulfats aus dem durch verschieden starkes Glühen des Oxalats erhaltenen Oxyd ergab, je nach der steigenden Glühtemperatur, Ce = 142—143, 139,7 und 139,0—138,8.

In gleicher Weise erhielt er aus der Fraktion Ce_2 : Ce = 138,75 (Bariumsulfatfällung) und Ce = 135,7—142,5 (Synthese). Endlich gab die Fraktion Ce_3 : Ce = 137,1 (Bariumsulfat), Ce = 142,4 (Synthese) und Ce = 128—130 (Analyse). Die verschiedenen erhaltenen „Ceroxyde" sind gelblich, gelb, rosa, gelbrosa, rötlich und bräunlich-rot.

In ihrer vorletzten und letzten Arbeit über diesen Gegenstand machen Schützenberger und Boudouard[15b]) (1896—1897) das Cerproblem noch verwickelter. Cerpräparate aus Monazit wurden als Sulfat mit dem Anhydrohydrat des Kupferoxyds in verschiedene Fraktionen zerlegt: 1. in ein Cer, mit einem etwas kleineren Atomgewicht als Ce = 138, 2. in ein Cer von etwa Ce = 148, 3. in ein Cer von etwa Ce = 157. Alle Fraktionen geben dasselbe Funkenspektrum.

Mit dem Tode Schützenbergers blieben diese eigentümlichen Arbeiten unbeendet. Es folgten noch zwei Notizen von Boudouard[15c]), welche sich auf die ein Ce = 137,15—137,6 und Ce = 137,85—139,9 ergebenden Cerfraktionen beziehen. Das Problem wurde dadurch jedoch aus einer Verwickelung nicht heraus und seiner Lösung nicht näher gebracht und die Sache findet ihren Abschluß in einer nicht näher zu erwähnenden Polemik mit Wyrouboff und Verneuil.

16. Brauner[16]), 1895, verwahrt sich gegen die abfällige Kritik seiner Arbeiten durch Schützenberger und zeigt, daß das Atomgewicht des reinen Cers nicht so niedrig ist, wie dies Schützenberger behauptete. Er veröffentlicht eine Analyse des Ceroxalats und findet das Verhältnis

$$Ce_2O_4 : 3C_2O_3 = 46{,}934 : 29{,}5045, \text{ woraus } Ce = 140{,}01.$$

Die das Cer in einigen Fraktionen des Sulfats begleitende Erde von dunkler Farbe nennt er provisorisch „Metacerium". Über diesen Begleiter des Cers, der nicht notwendigerweise ein neues Element sein muß, berichtete Brauner[17]) im Jahre 1898. Es ist ein Erdgemisch von rötlich-braun-oranger Farbe, bestehend aus Cerium, wahrscheinlich aus Terbium, und da man für das Erdgemisch das „Verbindungsgewicht" R^{III} 110 berechnen kann, aus Yttrium. Doch ließ sich letzteres sowohl chemisch, als auch spektralanalytisch nur in geringer Menge nachweisen. Mangel an Material machte eine weitere Untersuchung bis jetzt unmöglich. Es sei nur bemerkt, daß ähnliche Erdgemische unter dem Namen Lucium, Philippium und Viktorium beschrieben wurden. Ganz neuerdings behauptet Delafontaine[17a]), daß zweierlei Yttrium existiert. Alles dies erfordert eine weitere experimentale Aufklärung.

17. Wyrouboff und Verneuil[18]), 1897. Diese Arbeit ist eine wahre Anklage gegen die Arbeit von Brauner (14) aus dem Jahre 1885. Alles was Brauner im Jahre 1885 fand, wurde von Wyrouboff und Verneuil einer vernichtenden Kritik unterworfen. Das von Brauner benutzte Material wurde für unrein und seine Resultate für fehlerhaft erklärt, weil, wie Brauner später unzweifelhaft nachwies, Wyrouboff und Verneuil bei ungenauer Arbeit andere Resultate erhalten haben. Während Brauner in seiner Arbeit das Ceroxyd als weiß mit einem gelblichen Stich oder als hellstes „Chamis" bezeichnete, behaupten die genannten Autoren ein absolut weißes Ceroxyd erhalten zu haben. Sie reinigten ihre Präparate durch Vermischen einer Lösung des Cerinitrats mit der 30—40 fachen Menge einer 5 prozentigen Lösung von Ammoniumnitrat, also durch nur eine einzige Operation.

Zur Bestimmung des Atomgewichts diente das durch Kristallisation der wässrigen Lösung bei 60° erhaltene Cerosulfat-Oktohydrat. Die Autoren behaupten, daß dieses Salz schon bei 250° seinen Wassergehalt vollständig verliert, doch ist dies nach den späteren Untersuchungen von Brauner (siehe 20) entschieden nicht der Fall, denn Brauner wies nach, daß das Salz bei dieser Temperatur noch 0,2 Proz. Wasser zurückhält, so daß die Analyse dieses als wasserfrei gehaltenen Salzes das Atomgewicht Ce = 139,17 liefern muß, welche Zahl mit der von den genannten Autoren gefundenen übereinstimmt.

Die Autoren erhitzen das bei 250° „entwässerte" Sulfat direkt zur Weißglut. Sie berechnen das Atomgewicht aus den folgenden drei Verhältnissen:

A) Bestimmung des Wassergehalts des Salzes oder des Verhältnisses $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : 8H_2O$. Es sei hierbei bemerkt, daß Wyrouboff und

Verneuil unsere allgemein angenommenen Gründe, wonach das Cer ein Atomgewicht von der Größenordnung Ce = 140 besitzen muß und seinen Oxyden die Zusammensetzung Ce_2O_3 und Ce_2O_4 zukommt, nicht anerkennen, sondern Ce^{II} = 93 setzen und die Oxyde CeO und Ce_3O_4 schreiben, wie das vor mehr als 30 Jahren üblich war. Um die von ihnen erhaltenen Resultate allgemein verständlich zu machen, sind dieselben auf das drei- und vierwertige Cer umgerechnet.

In 10 Versuchen wurde in 100 Teilen des Sulfat-Oktohydrats 20,265 bis 20,296, im Mittel 20,278 Proz. H_2O gefunden, woraus Ce = 138,92—139,44, im Mittel Ce = 139,21 folgt.

B) Bestimmung des Verhältnisses $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Ce_2O_4$. In 10 Versuchen wurden aus 100 Teilen des Sulfat-Oktohydrats 48,143—48,280, im Mittel 48,205 Teile Ce_2O_4 erhalten, woraus Ce = 138,96—139,90, im Mittel Ce = 139,43.

C) Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem ungenügend entwässerten Salze und dem Ceroxyd, oder $Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$. In 10 Versuchen wurden aus 100 Teilen des Sulfatanhydrids 60,403—60,557, im Mittel 69,467 Teile Ce_2O_4 erhalten, woraus Ce = 138,99—140,09, im Mittel Ce = 139,50.

In den weiter unten unter (19) und (20) zitierten Abhandlungen, besonders in der Arbeit von Brauner (20) wurde durch speziell ausgeführte quantitative Versuche auf das überzeugendste nachgewiesen, daß das Ergebnis der Arbeit von Wyrouboff und Verneuil unrichtig und das von ihnen gefundene Atomgewicht des Cers zu klein ist, da das von ihnen benutzte Material unrein und die zur Bestimmung des Atomgewichts dienenden Methoden ungenau waren. Hier kann nur auf die zitierten Abhandlungen verwiesen werden.

18. Kölle[19]), 1898. In dieser, nur als Inaugural-Dissertation erschienenen Arbeit wurde das Cermaterial sorgfältig gereinigt und die Analyse nach der von Brauner im Jahre 1885 benutzten Methode ausgeführt. Das wasserhaltige Sulfat wurde im modifizierten Schwefelbade entwässert, wobei aber der Umstand nicht in Rechnung gezogen wurde, daß der Schwefel in Zürich bei mittlerem Luftdruck von 720 mm bei niederer Temperatur siedet als in Prag (Bar. = 742 mm). Der Verfasser gibt ausdrücklich an, daß er „die Arbeit nicht mit dem Raffinement ausführen konnte, wie es Brauner getan" und daß „die Arbeit nicht den Anspruch auf dieselbe Exaktheit erhebt". Aber gerade in diesem Umstande mag nach Brauner (siehe 20) der Unterschied der von diesen beiden Chemikern erhaltenen Resultate seine Erklärung finden.

Kölle führte 8 Versuche aus, wobei 0,97 196 g — 1,84 760 g betragende Mengen von $Ce_2(SO_4)_3$ verwendet und 0,58 661 g — 1,11 648 g betragende Ce_2O_4 erhalten wurden. 100 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ lieferten 60,331—60,429 Teile Ce_2O_4, woraus sich das zwischen Ce = 138,64—139,11 schwankende, im Mittel Ce = 138,81 betragende Atomgewicht ergibt. Das Ceroxyd konnte, trotz intensiver Reinigung der Cerpräparate, nicht von schneeweißer Farbe erhalten werden.

Auf andere Einzelheiten der zitierten Arbeit kann hier nicht eingegangen werden.

19. Brauner und Batěk[20]), 1903. Diese Arbeit bildet den ersten Teil der eingehenden „Revision des Atomgewichts des Ceriums". Dieselbe

stellt eine Art „experimentelle Polemik" gegen die in der Arbeit von Wyrouboff und Verneuil (siehe 17) enthaltene vernichtende Kritik der früheren Arbeit von Brauner (siehe 14) dar. Die Haupteinwendungen gegen die von Wyrouboff und Verneuil erhaltenen Resultate sind bereits unter (17) angeführt worden. Auf Einzelheiten des Reinigungsverfahrens der Cerpräparate kann hier nicht eingegangen werden, und es sei nur bemerkt, daß bei der sorgfältigsten Entfernung jeder Spur fremder Erden ein rein weißes Ceroxyd wiederum nicht erhalten werden konnte.

Die benutzten Methoden der Atomgewichtsbestimmung waren die folgenden.

A) Analyse des wasserfreien Sulfats, d. i. Ermittelung des Verhältnisses $Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$. In 7 Versuchen, die mit verschiedenen Fraktionen des Cerosulfats ausgeführt wurden, und wobei 1,2161 g bis 2,6240 g betragende Mengen $Ce_2(SO_4)_3$ verwendet und 0,7370 g bis 1,5895 g betragende Mengen Ce_2O_4 erhalten wurden, wurden die auf das Vakuum reduzierten, zwischen Ce = 140,12—140,38 schwankenden Zahlen, im Mittel Ce = 140,21 erhalten.

B) Analyse des wasserhaltigen, lufttrocknen Ceroxalats. In einem Teile des homogenen, in verschiedener Weise bereiteten Materials wurde einerseits durch Glühen des Oxalats der Gehalt an Ce_2O_4 bestimmt, wobei in zwei Versuchen im Platintiegel 46,944 Proz. Ce_2O_4, im Porzellantiegel 46,916 Proz. gefunden wurde. Das Mittel der vier Bestimmungen ist 46,930 Proz. Ce_2O_4. Andererseits wurde durch Titration des Oxalats bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Permanganat der Gehalt an C_2O_3 ermittelt und derselbe als Mittel von 12 Versuchen zu 29,425 Proz. gefunden. Aus dem Verhältnis $Ce_2O_4 : 3C_2O_3$ = 46,930 : 29,425 ergibt sich das Atomgewicht Ce = 140,268. Es wurden noch weitere 14 Versuche nach derselben Methode ausgeführt.

Als Mittel dieser ganzen Versuchsreihe ergibt sich das Atomgewicht (im Vakuum): Ce = 140,265.

Das Mittel der Reihen A) und B) ist Ce = 140,25.

20) Brauner[21]) veröffentlichte 1903 den zweiten Teil dieser „Revision des Atomgewichts des Ceriums". Es ist unmöglich, hier auf die zahlreichen, die hochgradige Reinigung des Materials, die Vorsichtsmaßregeln bei den Analysen, Wägungen und andere wichtige Punkte betreffenden Einzelheiten dieser 31 Seiten umfassenden Arbeit näher einzugehen. Es sei nur bemerkt, daß Brauner wiederum und in Übereinstimmung mit mehreren verläßlichen Forschern findet, daß das reinste Ceroxyd nicht rein weiß ist, sondern stets einen gelblichen Stich besitzt, wie er schon 1885 fand. Dagegen wurde nachgewiesen, daß das Ceroxyd nur dann rein weiß ist, wenn es nicht ganz rein ist. (Siehe darüber beim „Ceroxyd" im speziellen Teile dieses Werkes.)

Die Methoden der Atomgewichtsbestimmung waren die folgenden:

A) Analysen des Ceroxalats, d. i. die Ermittelung des Verhältnisses $Ce_2O_4 : 3C_2O_3$. Das Ceroxyd wurde durch Glühen bestimmt, die Menge des C_2O_3 aber nach einer neuen gravivolumetrischen Methode, durch Titration mit gewogenen Mengen von festem, nachher gelöstem Kaliumpermanganat. Es wurde zunächst in 5 Versuchen, in denen 1,64265 g bis 2,19104 g Ceroxalat verwendet und 0,77314 g bis 1,03141 g Ce_2O_4 erhalten wurde, 47,067 bis 47,077 Proz. Ce_2O_4, im Mittel 47,071 Proz. Ce_2O_4 erhalten. In weiteren

4 Versuchen wurde in dem kalt oder heiß ausgewaschenen Oxalat der Gehalt an C_2O_3 im Mittel zu 29,514 Proz. gefunden. Aus dem Verhältnis 47,071 $Ce_2O_4 : 29,514\ C_2O_3$ ergibt sich das Atomgewicht Ce = 140,246. (Im Vakuum.)

B) Es wurde zunächst ein reines, von der Arbeit aus dem Jahre 1885 (siehe 14) herrührendes Ceroxyd jodometrisch analysiert und seine normale Zusammensetzung nachgewiesen. Aus den so erhaltenen Daten, in Verbindung mit den im Jahre 1885 erhaltenen, wurde berechnet, daß das 1885 analysierte wasserfreie Sulfat, dessen Ceroxydgehalt zu 60,5729 Proz. Ce_2O_4 ermittelt wurde, 57,7641 Proz. Ce_2O_3 und 42,2359 Proz. SO_3 enthielt. Daraus folgt das Atomgewicht: Ce = 140,24. (Im Vakuum.)

C) Es wurde in den luftbeständigen Kristallen des Cersulfats-Oktohydrats, wie bei Wyrouboff und Verneuil (siehe 17 B) der Gehalt an Ceroxyd oder das Verhältnis $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Ce_2O_4$ bestimmt, ohne es vorher in das wasserfreie Salz umzuwandeln, da Brauner in derselben Arbeit fand, daß das wasserfreie Cersulfat sein „Kristallwasser" erst bei einer Temperatur vollständig verliert, die ganz nahe der Temperatur liegt, bei der sich das Sulfat unter Verlust von Schwefelsäure zu zersetzen beginnt.

Eine sehr genaue Wägung des geglühten Ceroxyds, die in verschieden großen Intervallen nach beendetem Glühen derselben wiederholt wurde, wobei der Einfluß des Schwererwerdens durch bloße Abkühlung durch Kompensation eliminiert wurde, ergab, daß das Ceroxyd eine von einer Oberflächenkondensation der Luft oder des Sauerstoffs herrührende geringe Gewichtszunahme erfährt. Daraus ergibt sich eine geringe Schwankung des erhaltenen Atomgewichts, denn dasselbe wird zu einer Funktion der mit der Zeit fortschreitenden Oberflächenkondensation. In den Versuchen, aus denen das Atomgewicht berechnet werden sollte, wurde das Ceroxyd nach Ablauf von 30 Minuten vom beendeten Glühen gewogen, und eine graphische Extrapolation zeigte, daß Ceroxyd im Augenblicke des beendeten Glühens um 0,033 Proz. leichter war als nach halbstündigem Stehen im Exsikkator.

Es wurden zwei sehr zeitraubende Versuche ausgeführt, welche in der unten folgenden Tabelle unter 1. und 2. angeführt werden. Ferner wurden noch mit einem Material, welches ursprünglich, infolge einer Verunreinigung mit Kieselsäure, ein rein weißes Ceroxyd lieferte, nach Beseitigung der Kieselsäure fünf Versuche ausgeführt.

Dieselben sind in der folgenden Tabelle unter 3—7 angeführt.

Vers. No.	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ g (Vak.)	Ce_2O_4 g (Vak.)	Ce_2O_4 Proz.	Atomgewicht Ce =
1	1,98 989	0,96 175	48,332	140,26
2	1,99 154	0,96 251	48,330	140,25
3	1,95 882	0,94 679	48,335	140,28
4	1,20 961	0,58 453	48,324	140,21
5	1,54 162	0,74 504	48,329	140,24
6	1,67 748	0,81 074	48,331	140,25
7	2,02 736	0,97 985	48,331	140,26
		Mittel	48,330	140,25

Aus sämtlichen 7 Analysen des Sulfat-Oktohydrats ergibt sich als Atomgewicht des Ceriums die Zahl Ce = 140,250, und als Mittel sämtlicher unter 14. 19. und 20. angeführten von Brauner, resp. von Brauner und Batěk ausgeführten Bestimmungen ergibt sich ebenfalls als Mittel Ce = 140,25.

Übersicht:

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Ce =
Berzelius resp. Hisinger	1814	O im Ce_2O_3 (indirekt)	137,9
Otto	1840	?	138,91
Beringer	1842	$3AgCl : CeO_2$	142,06
		$3BaSO_4 : Ce_2O_4$	142,49
Rammelsberg	1842	$3BaSO_4 : Ce_2O_4$	135,59
Hermann	1843	$Ce_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	138,52
Marignac	1848	$Ce_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	142,05
Marignac	1848	$Ce_2(SO_4)_3 : 3BaCl_2$	142,43
Kjerulf	1853	$Ce_2(C_2O_4)_3 : 6CO_2$	174,6
Bunsen und Jegel	1858	$Ce_2O_4 : 3BaSO_4$	138,29
		$Ce_2(C_2O_4)_3 : Ce_2O_4$	140,25
Rammelsberg	1859	$Ce_2(C_2O_4)_3 : 6CO_2$	138,19
Wolf	1868	$Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$, Mittel	138,75
		dasselbe, Minimum	138,03
Wing	1870	$Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$	137,88
Bührig	1875	$Ce_2(C_2O_4)_3 : Ce_2O_4$	141,43
		$Ce_2(C_2O_4)_3 : 6CO_2$	141,59
Robinson	1885	$CeCl_3 : 3Ag$ (Ag = 107,93, Cl = 35,467)	140,26
		mit Ag = 107,92 und Cl = 35,47 berechnet	140,19
Brauner	1885	$Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$	140,22
Schützenberger	1895	$Ce_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	139,45
		das Cer soll ein Gemisch von Elementen mit den folgenden Atomgewichten sein	128—157
Brauner	1895	$Ce_2O_4 : 3C_2O_3$	140,01
Wyrouboff und Verneuil	1897	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : 8H_2O$	139,21
		$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Ce_2O_4$	139,43
		$Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$	139,50
Kölle	1898	$Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_4$	138,81
Brauner und Batěk	1903	$Ce_2(SO_4)_4 : Ce_2O_4$	140,21
		$Ce_2O_4 : 3C_2O_3$	140,27
Brauner	1903	$Ce_2O_4 : 3C_2O_3$	140,25
		$Ce_2(SO_4)_3 : Ce_2O_3$	140,24
		$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Ce_2O_4$	140,25

Kritische Bemerkungen.

Die bis Ende der 50er Jahre ausgeführten Arbeiten habe ich durch einen horizontalen Strich von den später ausgeführten getrennt, da es bis zu 1860 nicht möglich war, sich durch das Studium des Absorptions- oder Funkenspektrums davon zu überzeugen, ob das verwendete Cermaterial frei von fremden Erden war.

Eine eingehende, auf eigene Versuche gestützte Kritik sämtlicher, das Atomgewicht des Ceriums betreffenden Arbeiten findet sich in den unter (14) und (20) zitierten Abhandlungen von Brauner[14])[21]) sowie (19) von Brauner und Batěk.[20]) Die allerwichtigsten Punkte dieser Kritik habe ich oben im Text hervorgehoben.

Die internationale Atomgewichtskommission nahm, seit dem ersten Erscheinen ihrer Atomgewichtstafeln im Jahre 1899 das Atomgewicht Ce = 140 an. Seit Anfang 1904 wird in ihren Atomgewichtstafeln der von Brauner (1903) erhaltene Wert Ce = 140,25 angeführt.

Wir nehmen in Übereinstimmung mit der Atomgewichtskommission als Atomgewicht des Cers den Wert

Ce = 140,25 (II)

an, mit einer geringen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle. Sollten weitere, noch genauere Versuche, als es bisher der Fall war, vorgenommen werden, so halte ich es für ausgeschlossen, daß eine höhere Zahl als 140,25 resultieren wird. Dagegen halte ich es nicht für unmöglich, daß eine, um einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle kleinere, sich der Zahl 140,20 mehr nähernde Zahl, gefunden werden könnte. Brauner.

Literatur s. S. 358.

Das Metall. Darstellung. Mosander hat zuerst die Chloride der Ceriterden mittels Natrium zu Metall reduziert[19]) (1826). Auf demselben Wege stellte Wöhler (1867) das Metall dar.[101]) In etwas größerem Maßstabe und in reinerem Zustande gelang es Hillebrand und Norton[133]), das Cer auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, indem sie wasserfreies Cerchlorid, mit Chlorammonium überdeckt, in einer Tonzelle elektrolysierten, die von einem mit einem Gemische von Chlorkalium und Chlornatrium gefüllten hessischen Tiegel als Anodenraum umschlossen wurde. Die Anode bildete ein dünnes Eisenblech, die Kathode ein Eisendraht. Die Stromquelle bestand aus vier Bunsenelementen. Die Heizung geschah mittels Kohlen.

Eine bequeme und ausgiebige Methode zur Gewinnung des Metalls auf elektrolytischem Wege im großen Maßstabe haben Muthmann, Hofer u. Weiß 1901 ausgearbeitet.[557]) Als Ofen dienen Gefäße aus starkem Kupferblech, welche in ihrem oberen Teile mit doppelten Wandungen versehen sind, in welchen fließendes Kühlwasser zirkuliert. Hierdurch bildet sich auf der ganzen inneren Tiegelwandung eine dünne Schicht erstarrter Schmelze, welche die Berührung des feuerflüssigen Elektrolyten und des geschmolzenen Metalles mit dem Material des Tiegels verhindert. Die Elektroden bestehen aus Bogenlampenkohle und stehen sich senkrecht gegenüber. Zu diesem Zwecke ist in dem Boden des Tiegels ein Tubus eingesetzt, durch welchen die Kathode, mit Asbestschnur gedichtet und umwickelt, hindurchgeführt wird. Die Kathodenkohle muß länger und dünner sein als die Anode, damit sie beim Durchgange des Stromes möglichst stark erhitzt wird, weil sonst im unteren Teile des Tiegels die Temperatur zu niedrig ist und das Metall nicht regulinisch zusammenschmilzt. Für Versuche im kleineren Maßstabe wurde der Tiegel mit 200 g wasserfreiem Cerchlorid und etwa 15 bis 20 g Kalium-Natriumchlorid oder auch unter Zusatz von Bariumchlorid gefüllt. Die Elektrolyse wurde durchgeführt bei 30 bis 40 Ampère und 12 bis 15 Volt. Später wurden die Versuche von Muthmann und Weiß in größerem Maßstabe wieder aufgenommen[656]) und die Chloride ungemischt verwandt. Um eine

bessere Stromausbeute zu erzielen, wurde der Durchmesser der Anode möglichst gesteigert. Zur Regulierung des Widerstandes wurde dieselbe beweglich angeordnet, so daß der Elektrodenabstand und somit die Temperatur im Elektrolyten gesteigert werden konnte. Hiermit wurde erreicht, daß die Gesamtmasse des abgeschiedenen Metalles regulinisch zusammenschmolz. Auf diese Weise wurde bei einer Stromstärke von etwa 120 Ampere in 6 Stunden eine Maximalaubeute von 750 g Metall erhalten. Letzteres läßt sich unter Kalium-Natriumchlorid leicht umschmelzen.

Eigenschaften des Cermetalls. Hillebrand und Norton[133]), Hillebrand[138]), Mendelejeff[111]), Muthmann, Hofer und Weiß[557]), Muthmann und Kraft[604]), Muthmann und Weiß.[656]) Das elektrolytisch als Regulus abgeschiedene Metall hat die Farbe und den Glanz des Eisens. An der Luft ist es ziemlich beständig, doch zeigt es allmählich eine gelbe Anlauffarbe. Die Härte steht am nächsten der des Zinns[656]) oder der des Silbers.[133]) Das Metall ist schneidbar und in hohem Maße duktil; es läßt sich zu Blech auswalzen und in der Wärme zu Draht pressen. Spez. Gew. des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls nach H. u. N. 6,628, des umgeschmolzenen 6,728, nach M. u. W. 7,0424. Letztere Zahl verdient mehr Vertrauen, da reineres Material und größere Mengen zur Bestimmung dienten. Atomvolumen 19,917. Schmelzpunkt 623°. Spez. Wärme[138]) 0,04479.*) Daraus berechnet sich die Atomwärme = 6,28. Verbrennungswärme für 1 g Cer 1603,15 cal. Cer ist paramagnetisch, Suszeptibilität $\varkappa = 12 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer[480, 481])). Die Aufbewahrung des Metalls erfolgt am besten unter Benzol. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heißem schneller unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Verdünnte Mineralsäuren lösen es leicht. In konzentrierter Salpetersäure überzieht sich das Metall mit einer braunen amorphen Substanz, die zum größten Teile aus Cerdioxyd besteht.

Ritzt man das Metall mit einer Nadel oder reibt man es mit einer Stahlbürste, so beobachtet man lebhaftes Funkensprühen. In Drahtform verbrennt es in der Flamme unter noch intensiverer Lichterscheinung als Magnesiumdraht, ebenso verbrennt es in Chlorgas, weniger lebhaft in Brom- oder Joddampf. Die Entzündungstemperatur des Metalls in Sauerstoff liegt bei 150 bis 180°, während dieser Punkt bei den anderen Ceritmetallen wesentlich höher liegt (Muthmann und Kraft[604])). Kohlenoxyd und Kohlendioxyd werden von metallischem Cer zu Kohlenstoff reduziert. Chlormethyl wird bei 500 bis 600° nach folgender Gleichung unter Rußabscheidung zersetzt:

$$3CH_3Cl + 4Ce = CeCl_3 + 3CeH_3 + 3C.$$

Cerlegierungen haben Muthmann und Beck[657]) durch Zusammenschmelzen der Metalle unter Kalium-Natriumchlorid erhalten.

Cer-Aluminium, $CeAl_4$, bleibt nach dem Behandeln des Schmelzproduktes mit Kalilauge in metallglänzenden Nädelchen zurück und kristallisiert rhombisch oder monoklin (Messung von P. Groth). Spez. Gew. 4,193. Bei der Vereinigung der beiden Metalle tritt eine außerordentlich starke Wärmeentwicklung auf.

Cer-Magnesium. Die Vereinigung von Cer und Magnesium erfolgt unter Wärmeabsorption. Legierungen, die je 50 Proz. der beiden Metalle enthalten, sind spröde und zeigen muschligen Bruch, sie sind silberweiß,

*) Die vorläufige Bestimmung der spez. Wärme durch Mendelejeff hatte 0,050 ergeben.

glänzend und verbrennen unter blendender Lichterscheinung. Mineralsäuren und Essigsäure lösen unter Wasserstoffentwicklung, verdünnte Chlorammoniumlösung zersetzt unter Abscheidung von Cerihydroxyd.

Cer-Zink. Die beiden Metalle vereinigen sich explosionsartig. Die Legierung von einem Teile Ce und zwei Teilen Zn ist bläulich; sie oxydiert sich schnell an der Luft.

Cer-Amalgame. Durch Eintauchen von Cermetall in siedendes Quecksilber werden Amalgame erhalten; sie sind flüssig, wenn der Cergehalt 3 Proz. nicht übersteigt, weich bei einem Gehalte von 3 bis 8 Proz. Cer, fest bei höherem Gehalte an Cer. Aus wässriger Lösung sind Amalgame des Cers ebensowenig zu erhalten wie Amalgame der anderen seltenen Erden. Versuche zur Darstellung derselben durch Elektrolyse der Salzlösungen an Quecksilber-Kathoden siehe bei Kettembeil.[642])

Die Verbindungen des dreiwertigen Cers.

Der Übergang $Ce^{IV} \longrightarrow Ce^{III}$. Die Neigung des vierwertigen Cers, sich einer positiven Ladung zu begeben und Cero-Ion zu bilden, ist eine überaus große. Der Vorgang verläuft mit einer Intensität von ca. 1,57 Volt bezogen auf das Wasserstoff-Nullpotential (vgl. S. 220). Infolgedessen sind stark dissoziierte Ceri-Salze in wässriger Lösung nicht beständig; denn das Oxydationspotential des Ceri-Ions liegt höher als das des Sauerstoffs, und dieser muß daher frei gemacht werden. Eine Ceri-Ionenlösung verhält sich also, als wenn sie an Sauerstoff übersättigt wäre, sie entwickelt Sauerstoff von höherem Druck als 1 Atm. Diese Erscheinung findet ein Gegenstück in dem Verhalten der stark reduzierenden Chromolösungen. Da die Reduktionstendenz der Chromo-Ionen stärker als die des Wasserstoffs ist, so vermag eine solche Lösung in Berührung mit Platin Wasserstoff zu entwickeln, d. h. sie besitzt einen Wasserstoffdruck, der den Betrag von 1 Atm. wesentlich übersteigt. Cerichlorid zersetzt sich in Cero-Ion und Chlor, indem das kräftig oxydierende $Ce^{IV}Cl'$ in freies Chlor überführt. Dies gilt a fortiori von den schwächeren Halogenen Br und J, während CeF_4 leidlich beständig ist. Doch wird auch hier beim Erhitzen möglicherweise Fluorgas frei gemacht. Neutrales Cerinitrat besteht nicht, dagegen basische und komplexe Nitrate, da hier die aktive Masse der $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen verringert und damit auch die Oxydationstendenz herabgesetzt wird. Ähnliches gilt von den Sulfaten, doch existiert neutrales Cerisulfat, das allerdings in schwefelsaurer Lösung Sauerstoff entwickelt. — Ammoniak wird bei höherer Temperatur in Anwesenheit von platiniertem Platin als Katalysator durch Ceri-Ionen zu Stickstoff oxydiert.[613])

Cer-Hydrid, CeH_3.(?) Durch Reduktion von Cerdioxyd mit Magnesium bei Gegenwart von Wasserstoff erhielt Winkler ein Gemenge von Cerwasserstoff und Magnesia, das durch Extraktion mit Ammoniumchlorid bei —10 bis —20° von Magnesia befreit wurde.[351]) Matignon stellte ebenfalls die große Neigung des Cers, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, fest.[524, 526]) In reinem Zustande wurde das Hydrid von Muthmann und Kraft dargestellt.[604]) Cermetall vereinigt sich schon bei 250 bis 270° unter lebhaftem Erglühen mit Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt der von M. und K. hergestellten Proben schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, jedoch wurde er in der Mehrzahl der Fälle höher gefunden als sich für die Formel CeH_3 berechnet; es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß tatsächlich dem Cerhydrid die Formel CeH_4 zukommt, zumal die Analyse bei der Unbeständigkeit der Verbindung

eher einen niedrigeren als einen höheren Wert für H ergeben sollte. Cerwasserstoff ist rotbraun bis schwarz gefärbt, nicht kristallinisch. Beim Schütteln im verschlossenen Glase tritt eine Leuchterscheinung ein. An trockener Luft ist die Verbindung beständig, an feuchter zersetzt sie sich meist unter Selbstentzündung. Beim Erhitzen tritt beim Beginn der Rotglut lebhafte Dissoziation unter explosionsartigen Erscheinungen ein, der Rückstand besteht aus Oxyd und Nitrid. Bei langsamer Zersetzung an feuchter Luft bildet sich kein Nitrid. Mit Wasser reagiert der Cerwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung, ebenso mit Alkalilauge und Säuren. Beim Erhitzen im Stickstoffstrome bildet sich Nitrid. — Spez. Wärme 0,088915, Molekularwärme 12,715 (Kellenberger und Kraft[605]). Der Cerwasserstoff zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen meßbaren Dissoziationsdruck (Matignon[524]), dessen Gang als Funktion der Temperatur und der Zeit von Muthmann und Baur messend verfolgt wurde.[606] Es wurde beobachtet, daß die Tension nicht allein von der Temperatur abhängig ist, sondern sich mit der Zeit verschiebt und daß die Dissoziation nicht völlig umkehrbar ist, somit keine wahren Gleichgewichte vorliegen. Die Ursache hierfür scheint in einer eigenartigen Veränderung der Molekularstruktur des Hydrids zu liegen, die beim Erhitzen mit der Zeit kontinuierlich fortschreitet. Die analoge Beobachtung wurde am Lanthanwasserstoff gemacht.

Cerofluorid, $2CeF_3 \cdot H_2O$, fällt aus Lösungen von Cerosalzen mit wässriger Flußsäure als weißer, schleimiger Niederschlag aus (Jolin[122]). Nach Brauner entsteht das Fluorid im wasserfreien Zustande auch durch Erhitzen des Tetrafluorids zur dunklen Rotglut.[218, 219, 224] — Das von Berzelius entdeckte Mineral Fluocerit ist kein neutrales Fluorid der Ceriterden, sondern nach Weibull ein Oxyfluorid (Zeitschr. Kryst. **15**, 431, 1889).

Cerochloride. a) Wasserfrei. Mosander erhielt das Chlorid durch Erhitzen des Oxyds oder Sulfids in Chlorgas[41]), Hillebrand und Norton gewannen es durch Eindampfen einer Lösung von Cerchlorid mit Ammoniumchlorid bis zur Verflüchtigung des letzteren[133]), Beringer durch Erhitzen des Eindampfrückstandes der Lösung im Chlorstrome[38]), Robinson durch Erhitzen des Oxalats im Strome gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.[246] Didier leitete über hocherhitztes Cerdioxyd im Kohlenschiffchen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor[264]), Pettersson ließ Chlorwasserstoffgas auf Cerdioxyd in einem auf lebhafte Rotglut erhitzten Kohlerohr einwirken, wobei das wasserfreie Chlorid in den vorderen Teil des Rohres übersublimierte.[373, 393] Muthmann und Stützel stellen zunächst aus den wasserfreien Sulfaten durch Überleiten von Schwefelwasserstoff bei Rotglut das Sulfid dar, verdrängen dann den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure und leiten schließlich getrocknetes Chlorwasserstoffgas über.[479] L. Meyer läßt Kohlenstofftetrachlorid in der Hitze auf das Oxyd einwirken.[321] Moissan zeigte, daß die Chloride der seltenen Erden durch Erhitzen der Carbide im Chlorstrome erhalten werden[518, 525]), nach Pettersson kann man sie auch durch Erhitzen der Carbide im Chlorwasserstoffgas gewinnen.[393] Holm gelang es, Cerdioxyd bei hoher Temperatur durch gasförmigen Chlorwasserstoff vollständig in Chlorid überzuführen.[582]

Das wasserfreie Cerchlorid bildet eine kristallinische, zerfließliche, in Wasser und Alkohol sehr leichtlösliche Masse.

b) Hydrat, $2CeCl_3 \cdot 15H_2O$ oder $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. Dieses Hydrat scheidet sich nach Jolin[122]) und nach Lange[78]) aus chlorwasserstoffsauren

Lösungen ab, wenn man sie bis zur Sirupkonsistenz eindampft. Bei niedriger Temperatur erhielten Dennis und Magee[380]) ein Chlorid der Zusammensetzung $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, welches nach Eakle im rhombischen Systeme kristallisiert[409]) (Messung). Dennis und Magee halten dieses Chlorid für nicht identisch mit dem von Lange und Jolin beschriebenen. R. J. Meyer und Koß[577]) erhielten aus einer Lösung von Cerocarbonat in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Wasser ebenfalls das Chlorid $2CeCl_3 \cdot 15H_2O$. Die Formel scheint jedoch nicht als ganz sicher gestellt, so daß eine erneute Untersuchung wünschenswert wäre. Beim Erhitzen des Chloridhydrats an der Luft entsteht das Oxychlorid CeOCl.

Molekulargewichtsbestimmungen des Cerchlorids in Alkohol (ebullioskopisch) führte Muthmann[457]) aus:

Gefunden: M = 233 und 230, berechnet für $CeCl_3$ 246,5.

Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit nach Aufrecht (Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm[671])).

v:	31,43	62,86	125,72	251,44	502,88	1005,76
λ:	107,5	114,2	121,2	126,7	131,0	136,0

$$\Lambda_{1005,76} - \Lambda_{31,43} = 28,5.$$

Doppelchloride. Cerchlorid bildet, wie die Chloride der anderen Ceriterden, Doppelchloride mit schwach elektropositiven Metallen. Die Verbindungen, die aus der wässrigen Lösung der Komponenten beim Eindampfen kristallisiert erhalten werden, sind sämtlich in Wasser und Alkohol, teilweise auch in Äther leicht löslich. Da exakte Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Doppelsalze fehlen, so werden im folgenden nur die Formeln angegeben:

$CeCl_3 \cdot 4HgCl_2 \cdot 10H_2O$ (Jolin[122])),
$CeCl_3 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 8H_2O$ (Alèn[145])),
$2CeCl_3 \cdot 3SbCl_3 \cdot 20H_2O$,
$CeCl_3 \cdot 2SbCl_3 . 10H_2O$,
$CeCl_3 \cdot BiCl_3 \cdot 13{,}5H_2O$,
$CeCl_3 \cdot SnCl_2 \cdot 8H_2O$,
$CeCl_3 \cdot SnCl_4 \cdot 10H_2O$ (Dehnicke[667])),
$CeCl_3 \cdot 2PtCl_2 \cdot 10H_2O$ (Nilson[140])),
$CeCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 13H_2O$ (Holzmann[79]), Marignac[118]), Jolin[122]), Cleve[125]), Nilson[140])),
$CeCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 13H_2O$ (Holzmann[85]), Jolin[122])).

Die Chloroplatinate der Ceriterden sind isomorph und kristallisieren in Oktaedern des regulären Systems. Kristallographische Messungen siehe bei Marignac[118]) und Topsöe.[131])

Doppelchloride mit organischen Basen. Ceropyridiniumchlorid, $C_5H_5N \cdot CeCl_4 \cdot 2C_2H_6O$, kristallisiert aus der Lösung von Cerocarbonat in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure und bildet weiße hygroskopische Nädelchen (Meyer und Koß[577])).

Ceroxychlorid wurde von Wöhler als Nebenprodukt bei der Darstellung von metallischem Cer aus Cerchlorid und Natrium gewonnen[101]), von Erk bei der elektrolytischen Zersetzung des Cerchlorids.[106]) Es entsteht auch direkt durch Erhitzen des Chloridhydrats. Didier[264]) erhielt es durch Einwirkung von Wasserdampf in Stickstoff-Atmosphäre auf ein geschmolzenes Gemisch von Cerchlorid und Natriumchlorid und gibt ihm die Formel $Ce_3O_2Cl_2$. Das Oxychlorid bildet glimmerartig schillernde Blättchen. Amorph erscheint

es schwach violett. Verdünnte Säuren lösen es leicht. Beim Erhitzen an der Luft gibt es Chlorwasserstoffsäure ab und geht in Cerdioxyd über.

Cerobromid, $CeBr_3$. Das wasserfreie Salz erhielten Muthmann und Stützel durch Überleiten von Bromwasserstoffsäure über Cersulfid bei 400 bis 600° als weißes, kristallinisches, sehr hygroskopisches Pulver.[479] Es wird auch durch Erhitzen des Oxalats im Bromwasserstoffstrome gewonnen (Robinson[246]). — Ein Hydrat mit unbestimmtem Wassergehalt beschreibt Jolin.[122] Von Doppelbromiden sind bekannt:

$CeBr_3 \cdot SbBr_3 \cdot 12H_2O$,
$CeBr_3 \cdot BiBr_3 \cdot 12H_2O$,
$CeBr_3 \cdot 6BiBr_3 \cdot 20H_2O$,
$CeBr_3 \cdot SnBr_4 \cdot 10H_2O$ (Dehnicke[667]),
$CeBr_3 \cdot AuBr_3 \cdot 8H_2O$ (Jolin[122]).

Cerojodid, $CeJ_3 \cdot 9H_2O$. Lange stellte das Salz durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cerdioxyd und Eindampfen der Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff und Kristallisation im Vakuum über Schwefelsäure in farblosen Kristallen dar.[78]

Cerocyanid ist wahrscheinlich nicht beständig. Beim Zusatz von Cyankalium zu Lösungen von Cerosalzen fällt Hydroxyd aus. Die Angaben von Mosander[19] und Beringer[38] dürften irrtümlich sein, dagegen ist ein sehr charakteristisches Doppelcyanid mit Platincyanür von der Zusammensetzung $2Ce(CN)_3 \cdot 3P(CN)_2 \cdot 18H_2O$ bekannt, welches durch doppelte Umsetzung von Bariumplatincyanür mit Cerosulfat erhalten wird. Gelbe, fluoreszierende Prismen mit blauem Metallglanz (Czudnowicz[72], Lange[78]).

Cerorhodanid $Ce(CNS)_3 \cdot 7H_2O$, bildet nach Jolin farblose, in Alkohol lösliche Prismen, vereinigt sich mit $Hg(CN)_2$ zu $Ce(SCN)_3 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 12H_2O$ (Jolin[122]).

Cerohydroxyd, $Ce(OH)_3$. Cerohydroxyd wird aus den Lösungen der Cerosalze mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge als weißer, schleimiger Niederschlag vollständig gefällt, auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Das Hydroxyd beginnt sich an der Luft sofort zu oxydieren; hierbei wird die Farbe zunächst rötlich-violett und nach längerer Zeit durch vollständigen Übergang in Cerihydroxyd rein gelb. Das Hydroxyd des dreiwertigen Cers ist also nur bei Fällung und Aufbewahrung unter Luftabschluß beständig (Dennis und Magee[380]). Die Angabe von Zschiesche, die Sauerstoffaufnahme aus der Luft finde bei Gegenwart von Ammoniumchlorid nicht statt, ist irrtümlich.[105]

Cerooxyd, Ce_2O_3. Die Existenzfähigkeit dieses Oxyds ist bisher nicht bewiesen. Glüht man das Oxalat, Nitrat oder Sulfat, so bleibt stets Cerdioxyd zurück. Die Angaben, die sich in der Literatur über Bildung und Eigenschaften des Cersesquioxyds finden, sind sämtlich irrtümlich; Beringer will es durch Glühen des Dioxyds im Kohlentiegel[38], Nordenskiöld durch Glühen mit Borax im kristallisierten Zustand erhalten haben[77], hierbei geht jedoch das amorphe Dioxyd nur in den kristallinischen oder kristallisierten Zustand über. Popp reduzierte Cerooxalat bei Luftabschluß[87], Rammelsberg Cerocarbonat im Wasserstoffstrome.[68] Beide Autoren wollen auf diese Weise zum Cerooxyd gelangt sein, doch sind die durch Wasserstoffreduktion erhaltenen unbeständigen Produkte nicht Cerooxyd, sondern sie enthalten Produkte, die ihrem Oxydationszustande nach zwischen diesem und dem Cerdioxyd stehen. Siehe unter Cerdioxyd (Meyer[628], Sterba[664]).

Cerosulfid, Ce_2S_3, entsteht beim Erhitzen von Cermetall im Schwefeldampfe oder beim Glühen von 1 Teil Cerdioxyd mit 3 Teilen Kaliumsulfid (Mosander[19]). Didier erhielt es durch Erhitzen von Cerdioxyd in Schwefelwasserstoffgas oder eines Gemenges von Cerchlorid und Chlornatrium im Kohleschiff[264]), siehe auch Lange[78]) und Frerichs und Smith.[152]) Nach Muthmann und Stützel sind die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Oxyd erhaltenen Produkte nicht sauerstofffrei, auch schreitet die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nur sehr langsam fort.[479]) Holm konstatiert, daß eine völlige Umwandlung der Cerdioxyds in Sulfid durch Schwefelwasserstoff nicht zu erzielen ist, wohl aber, wenn man das Oxyd mit der vierfachen Menge Schwefels gemischt mit Schwefelwasserstoff behandelt.[582]) Nach Muthmann und Stützel bildet sich das Sulfid leicht durch Erhitzen des wasserfreien Sulfats im Schwefelwasserstoffstrome bei beginnender Rotglut.

Cerosulfid bildet nach Didier ein zinnoberrotes bis schwarzes Pulver oder rote Kristalle, je nach der Temperatur, bei der es dargestellt wird; nach M. und St. ist die Färbung braunschwarz bis schwarz, nach Sterba purpurrot bis schwärzlich.[664]) Das von Mosander beschriebene kristallisierte, goldgelbe Sulfid konnten weder Muthmann und Stützel noch Sterba gewinnen. — Spez. Gew. ca. 5,1 (D.) 5,020 (M. u. St.). Das Sulfid ist an der Luft ziemlich beständig, wird von siedendem Wasser langsam zersetzt. Die Entzündungstemperatur liegt unterhalb Rotglut, in feiner Verteilung ist es pyrophorisch. Das Produkt der Verbrennung ist ein Gemisch von Oxyd und Sulfat. Säuren lösen das Sulfid leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Rauchende Salpetersäure reagiert unter Glüherscheinung und Abscheidung von Schwefel. — Ein grünliches Oxysulfid soll nach Mosander beim Kochen des Sulfids mit Kalilauge entstehen; Muthmann und Stützel konnten diese Angabe nicht bestätigen, dagegen erhielt Sterba ein Oxysulfid der annähernden Zusammensetzung Ce_2O_2S von goldgelber Färbung, wenn Cerdioxyd eine Stunde lang im Strome feuchten Schwefelwasserstoffs erhitzt wurde.

Cernitride, CeN. Matignon wies nach, daß das Reduktionsprodukt des Cerdioxyds mit Magnesium bei höherer Temperatur Stickstoff aufnimmt[522, 526]), während Moissan die Bildung von Nitrid beim Überleiten von Ammoniakgas über glühendes Carbid beobachtete.[523]) Muthmann und Kraft stellen das Nitrid aus metallischem Cer und reinem Stickstoff dar, der durch Überleiten über glühenden Kupfer- und Eisendraht völlig von Stickstoffoxyden befreit wurde.[604]) Die Bildung des Nitrids geht bei Rotglut ziemlich langsam vor sich, bei höherer Temperatur erfolgt sie plötzlich und unter starker Wärmeentwicklung und intensiver Lichterscheinung. Das Nitrid ist, wenn es sehr hoch erhitzt wurde, messinggelb bis bronzefarben, in feinerer Verteilung schwarz; es gibt beim Zerreiben Funken ab. An trockner Luft ist es beständig, an feuchter gibt es Ammoniak ab und verglimmt schließlich zu Cerdioxyd Beim Befeuchten mit Wasser erhitzt es sich unter Gasentwicklung spontan zur Rotglut:

$$CeN + 2H_2O = CeO_2 + NH_3 + H.$$

Mit Mineralsäuren bildet sich Cero- und Ammoniumsalz:

$$2CeN + 4H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Spez. Wärme des Nitrids nach Kellenberger und Kraft 0,07234, Molekularwärme 6,27.[605])

Certrinitrid (Cerazid, stickstoffwasserstoffsaures Cer). Aus Cernitratlösung

fällt beim Kochen mit NaN_3 ein explosiver Niederschlag. Cerihydroxyd ist in HN_3 mit roter Farbe löslich, beim Verdunsten bleibt ein explosiver gelber Rückstand (Curtius und Darapsky[507]).

Cercarbide, CeC_2. Die frühesten Versuche, ein Carbid des Cers durch Glühen von oxalsaurem oder ameisensaurem Cer zu gewinnen, haben wahrscheinlich niemals zu einheitlichen Produkten geführt, sondern dürften zum größten Teil partiell reduziertes Cerdioxyd, gemengt mit Kohle, geliefert haben (Laugier[14]), Göbel[26]), Mosander[19]), Delafontaine[93])). In reinem Zustande hat zuerst Pettersson, dann Moissan das Carbid dargestellt.[399, 409, 423]) 192 Teile CeO_2 wurden mit 48 Teilen Zuckerkohle mit einem Strome von 300 Ampere und 60 Volt im elektrischen Ofen zum Schmelzen erhitzt. Mikroskopische Kristalle. Spez. Gew. 5,23. — Die Zersetzung mit Wasser liefert ungefähr 75,5 Proz. Acetylen, 4 Proz. Äthylen und 20,5 Proz. Methan. Verdünnte Säuren zersetzen das Carbid leicht, es kann daher als Ausgangsprodukt für die Darstellung der Salze des Cers dienen, indem man das unlösliche Cerdioxyd in das Carbid verwandelt und letzteres mit Säure behandelt (Muthmann, Hofer und Weiß[557])).

Ceroxycarbid, $CeC_2 \cdot 2CeO_2$. Erhitzt man Cerdioxyd mit weniger Kohle als zur vollständigen Reduktion erforderlich ist, im elektrischen Ofen, so erhält man nach Zersetzung des beigemengten Carbids durch Eiswasser und Abschlemmen das Oxycarbid in tafelartigen, bräunlichen Kristallen. Spez. Gew. bei 17° 4,8. Es ist ziemlich beständig gegen Wasser und Luft und liefert bei der Zersetzung mit Säuren ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Sterba[566, 664])).

Cersilicid, $CeSi_2$. Ullik beschreibt ein Cersilicid, welches als Nebenprodukt bei der Elektrolyse des Kaliumcerofluorids gewonnen wurde.[97]) Sterba erhielt durch Erhitzen von 172 g Cerdioxyd mit 85,2 g kristallisiertem Silicium das Silicid $CeSi_2$ in Form mikroskopischer, stahlglänzender Kristalle. Spez. Gew. bei 17° 5,67. Das Silicid ist an der Luft beständig, es verbrennt bei Rotglut mit lebhaftem Glanze. Säuren zersetzen es unter Wasserstoffentwicklung (Sterba[578])).

Cerochlorat scheint nach den Untersuchungen von Holm nicht existenzfähig zu sein.[582])

Ceroperchlorat, $Ce(ClO_4)_3 \cdot H_2O$, wird aus Cerosulfat und Bariumperchlorat beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in zerfließlichen Tafeln erhalten (Jolin[122])).

Cerobromat, $Ce(BrO_3) \cdot 9H_2O$. Durch doppelte Umsetzung aus Cerosulfat und Bariumbromat erhalten, bildet leichtlösliche Kristalle (Rammelsberg[36])).

Cerojodat, $Ce(JO_3)_3 \cdot 2H_2O$, weißer, amorpher Niederschlag, erhalten aus Cerolösungen durch Fällung mit Natriumjodat (Rammelsberg[32])), mit Jodsäure (Holzmann[65]), Jolin[122])). Das Jodat ist schwerlöslich in kaltem Wasser.

Cerosulfate. Eine Übersicht über die Literatur siehe bei Koppel.[674]) Zur Erläuterung der Löslichkeits- und Stabilitätsverhältnisse der Hydrate des Cerosulfats dient das Kurvendiagramm auf S. 203:

a) Anhydrid, $Ce_2(SO_4)_3$. Durch Entwässern der Hydrate bei 400 bis 450° erhält man das Anhydrid als weißes hygroskopisches Pulver. Nach Wyrouboff und Verneuil[422]) genügt zur Entwässerung eine Temperatur von 250°, wogegen Brauner[258, 608]) eine Minimaltemperatur von 400° für

erforderlich hält. Im entwässerten Zustande kann man das Salz auf etwa 500° erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt. Bei höherem Erhitzen verliert es die Schwefelsäure allmählich, bei Weißglut bis auf die letzten Spuren und geht in Cerdioxyd über. Charakteristisch für das Anhydrid des Cerosulfats wie für die Sulfatanhydride der anderen Erden ist seine sehr große Löslichkeit in Wasser von nahezu 0°. Nach Brauner[322]) können 100 Teile Wasser, 60 Teile, nach Muthmann und Rölig[447]) 40 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ lösen. Ein solche Lösung ist bei 0° in bezug auf das 12-Hydrat übersättigt und scheidet letzteres bei starker Konzentration der Lösung aus. Über die Dichte von Cerosulfatlösungen siehe bei Brauner.[322]) Elektrisches Äquivalent-Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von Cerosulfat in reziproken Ohm:

v = 33	66	132	264	528	1056	
Λ = 45,66	53,71	63,63	74,09	87,17	100,90	Aufrecht.[671])

b) Dodekahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$. Jolin[122]) erhielt durch Verdunsten einer Sulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur asbestartige Nadeln dieses Hydrats, Muthmann und Rölig aus der übersättigten Lösung des Anhydrids in Eiswasser[447]), Wyrouboff[538]) sowie Koppel[674]) durch Verdunsten einer möglichst konzentrierten Lösung des Anhydrids bei niedriger Temperatur über Schwefelsäure, auch aus dem 8- oder 9-Hydrat durch längeres Rühren mit wenig Wasser bei 0°. Feine watte- oder asbestähnliche Nadeln.

Löslichkeit nach Koppel: 100 g Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3$:

0°	18,8°	19,2°
16,56	17,52	17,70

Abweichend hiervon sind die Bestimmungen von Muthmann und Rölig.

Umwandlungspunkte. Siehe die Kurventafel. Das 12-Hydrat ist von 0° bis 3° stabiler als 8- und 9-Hydrat, oberhalb 3° wird es gegen 8-Hydrat labil, bleibt gegen das 9-Hydrat bis gegen 5° stabil, von hier an ist es labil (Koppel). Der Umwandlungspunkt ist nach Muthmann und Rölig 27,5°, nach Wyrouboff ungefähr 20°. Nach Koppel wandelt sich das 12-Hydrat schon bei 16° langsam in 8-Hydrat um.

c) Enneahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Marignac[61, 118]) erhielt dieses Hydrat durch Verdampfen einer Cerosulfat-Lösung bei 40 bis 45° (s. auch Czudnowicz[72]) und Hermann[86])). Muthmann und Rölig konnten es nicht erhalten. Nach Wyrouboff[533]) und nach Koppel entsteht unter den von Marignac angegebenen Bedingungen fast stets gleichzeitig 8-Hydrat, jedoch ist dies nach Koppel meist nur bei der Kristallisation aus stark übersättigten Lösungen der Fall. Es erklärt sich diese Erscheinung aus den sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Hydrate (siehe die beiden Kurven der Figur). Vermeidet man die Übersättigung, schließt also die Bildung vom Keimen des 8-Hydrats aus und impft die Lösung mit 9-Hydrat, so erhält man fast stets reines 9-Hydrat.

Kristallsystem: Hexagonal, isomorph mit $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Marignac, Kraus.[541]) Spez. Gew. 2,841 (Wyrouboff) 2,831 (Kraus).

Löslichkeit: 100 g Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3$ nach Koppel bei:

0°	15°	30°	45°	50°	60°	65°
20,98	11,87	7,353	5,13	4,673	3,88	3,595

	23°	34°	39°	46°	53°	68°
Wyrouboff . . .	7,39	5,70	5,29	5,04	4,60	3,77
Koppel	9,1	6,72	5,93	5,05	4,4	3,5

Umwandlungspunkte. Siehe die Kurventafel. Die Kurve des 12-Hydrats wird bei etwa 5° geschnitten, bis etwa 30° zeigt das 9-Hydrat eine größere, oberhalb 30° eine geringere Löslichkeit als das 8-Hydrat, doch liegen die Kurven der beiden Hydrate in ihrem ganzen Verlaufe sehr nahe zusammen. Unterhalb 30° ist das 9-Hydrat gegen das 8-Hydrat labil, oberhalb 30 umgekehrt stabil. Hier tritt also die ungewöhnliche Erscheinung auf, daß das Stabilitätsgebiet des höheren Hydrats bei höherer Temperatur liegt als das des niedrigeren. Die Kurve des 4-Hydrats wird bei 41°, die des 5-Hydrats bei 56° geschnitten. Oberhalb dieser Temperatur ist also das 9-Hydrat gegen die genannten niedrigen Hydrate labil (Koppel).

d) Oktohydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Frühere Darstellungen (siehe bei Hisinger und Berzelius[11]), Klaproth[9]), Vauquelin[10]), Marx[24])). Marignac[61]) hielt das 8-Hydrat zunächst für das 9-Hydrat, worauf Hermann[86]) die richtige Zusammensetzung feststellte, die Marignac[118]) bestätigte (s. auch Jolin[122])). Das 8-Hydrat bildet sich nach Muthmann und Rölig beim Kristallisieren der Sulfatlösung zwischen 30 und 74°. Nach Koppel kann man das 8-Hydrat oberhalb 70° unter keinen Umständen erhalten. Das Kristallsystem ist nach Marignac und nach Descloizeaux[67]) das rhombische, nach Wyrouboff[539]) dagegen das trikline; Brauner[663]) teilt neue Messungen des Salzes von Vrba mit, nach denen das Kristallsystem rhombisch pyramidal ist. In seiner Kristallform weicht das Cersulfat-Oktohydrat von den anderen Oktohydraten der Erdsulfate, die monoklin kristallisieren, ab:

$$a:b:c = 0,5578:1:0,5782$$

Löslichkeit: 100 g Wasser lösen g $Ce(SO_4)_3$ nach Koppel bei:

0°	15°	20,5°	30°	40°	50°	60°
19,09	11,06	9,525	7,388	5,947	4,785	4,064

100 g Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3$ bei:

	15°	24°	25°	28°	42°	56°	68°
Wyrouboff . .	11,46	8,10	7,93	7,69	5,36	3,99	2,77
Koppel	11,06	8,60	8,39	7,75	5,65	4,3	—

Siehe dagegen die abweichenden Werte bei Muthmann und Rölig. Das 8-Hydrat ist von 0 bis 3° gegen das 12-Hydrat labil, oberhalb dieser Temperatur stabil. Bei 33° ist es gegen das 9-Hydrat, bei 40° gegen das 4-Hydrat, bei 55,1° gegen das 5-Hydrat labil. Absolut stabil ist also das 8-Hydrat nur im Intervall von 3 bis 33°. Bei 70° geht es spontan vollständig in 5-Hydrat über. Über das Verhältnis von 8- zu 9-Hydrat (s. letzteres).

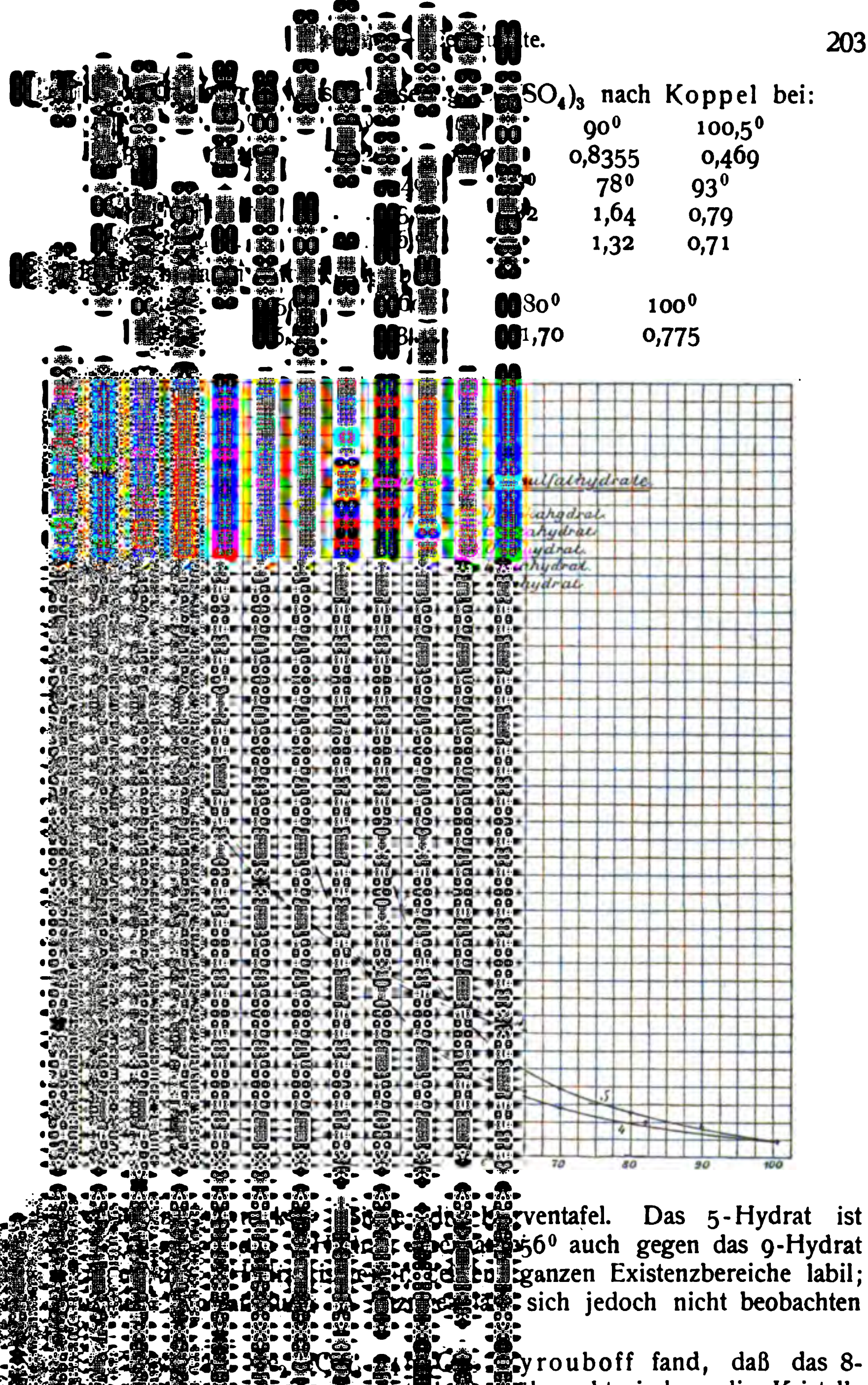
e) Hexahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Die Existenz dieses Hydrats ist zweifelhaft. Während es Hermann[48]) und Jolin[122]) erhalten haben wollen, konnten es Muthmann und Rölig, Wyrouboff[533]) und Koppel nicht gewinnen.

f) Pentahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Otto[30]) erhielt dieses Salz aus der siedenden Sulfatlösung (s. auch Czudnowicz[72]), Hermann[86]), Jolin[122]), Wolf[103]), Wing[107])). Die Darstellung geschieht durch Eindampfen der Sulfatlösung bei 70 bis 100° (Wyrouboff, Muthmann und Rölig, Koppel). Nach Wyrouboff bildet sich daneben, falls die Lösung ganz säurefrei ist, auch 8-Hydrat, was Koppel nicht bestätigen konnte. Die Kristalle sind nach Czudnowicz monoklin. Nähere kristallographische und optische Daten, s. bei Descloizeaux[67]), Muthmann und Rölig, Wyrouboff und Kraus.[541]) Spez. Gew. 3,220 (Nilson und Pettersson[142])). Spez. Gew. bei 16° 3,160 (Kraus); bei 17° 3,176 (Wyrouboff). Spez. Wärme 0,1999 (N. u. P.).

...$SO_4)_3$ nach Koppel bei:

...	90°	100,5°
...	0,8355	0,469
...	78°	93°
...	1,64	0,79
...	1,32	0,71

...	80°	100°
...	1,70	0,775



...ventafel. Das 5-Hydrat ist ... 56° auch gegen das 9-Hydrat ... ganzen Existenzbereiche labil; ... sich jedoch nicht beobachten

...yrouboff fand, daß das 8- ... übergeht, indem die Kristalle ... man das 9-Hydrat mit wenig ... bei derselben Temperatur oder ... (1 Proz.) mit 4-Hydrat geimpft,

Löslichkeit: 100 Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3$ nach Koppel bei:

35^0	40^0	50^0	57^0	65^0	70^0	82^0	$100,5^0$
8,5	6,04	3,43	2,34	1,883	1,38	1,01	0,43

Die Tafel zeigt, daß das Tetrahydrat von etwa 42^0 an bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösung allen Hydraten gegenüber stabil ist.

Cerohydrosulfat (saures Cerosulfat), $CeH_3(SO_4)_3$. Wyrouboff erhielt aus der Lösung des neutralen Sulfats in konzentrierter Schwefelsäure kleine glänzende Nadeln.[335]) Brauner und Picek lösen zur Darstellung des sauren Sulfats das Cerosulfatanhydrid in möglichst wenig Eiswasser und fällen mit konzentrierter Schwefelsäure aus.[743]) Die überschüssige freie Schwefelsäure wird im Vakuum bei 130^0 abdestilliert. Die Zersetzung des Hydrosulfats beginnt bei 180^0, bei 280^0 werden 92 bis 93 Proz. des Salzes zersetzt.

Durch Auflösen von Cerosulfat in konzentrierter Salpetersäure erhielten Wyrouboff und Verneuil ein kristallisiertes Cerosulfatnitrat.[473])

Doppelsulfate: Cerokaliumsulfat. Bei Zusatz einer konzentrierten Lösung von Kaliumsulfat zur Lösung von Cerosulfat oder beim Einhängen von Kristallen des ersteren entstehen Doppelsalze verschiedener Zusammensetzung, deren Bildungsbedingungen und Stabilitätsverhältnisse ungenügend studiert sind. Sie sind schwerlöslich in Wasser, schwerer noch in konzentrierter Kaliumsulfatlösung. Sie wurden zuerst aus unreinem Material dargestellt und beschrieben von Mosander[19]) und von Beringer.[38])

1.) $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ erhielten Hermann[48]) und Czudnowicz[72]) beim Kristallisieren der gemischten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

2.) $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ($3H_2O$?) entsteht aus der Lösung bei 50^0. Das Wasser entweicht vollständig bei beginnender Rotglut Jolin.[122])

3.) $2Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ wird nach Hermann aus einer Lösung von gleichen Teilen der Komponenten, nach Czudnowicz aus einer Lösung, die auf 1 Teil K_2SO_4 zwei und mehr Teile $Ce_2(SO_4)_3$ enthält, gewonnen.

Ceronatriumsulfat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$, wurde von Beringer[38]) als kristallinischer Niederschlag durch Zufügen von Natriumsulfat zu einer Lösung von Cerosulfat erhalten. Andere Natriumdoppelsulfate lassen sich durch Variieren der Verhältnisse in der Lösung nicht gewinnen (Czudnowicz, Jolin).

Ceroammoniumsulfat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$, scheidet sich beim Kochen der gemischten Lösung als Kristallpulver ab (Czudnowicz, Jolin). Glänzende Metalle des monoklinen Systems. Kristallographische und optische Daten s. bei Wyrouboff[349]) und bei Kraus.[641]) Das Doppelsalz ist vollkommen isomorph mit dem analogen Didym- und Lanthansalz. Spez. Gew. bei $16,75^0$ 2,523 (Kraus). Bei 100^0 verliert das Doppelsalz 6 Mol Wasser, bei 150^0 den Rest (Jolin[122]), Wolff[682, 702])), dagegen verliert es nach Wolff in Berührung mit seiner gesättigten Lösung schon unter 45^0 sein gesamtes Wasser und geht in Anhydrid über. Letzteres scheidet sich aus der an 8-Hydrat gesättigten Lösung beim Impfen sofort aus.

Löslichkeit des 8-Hydrats. 100 g Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ nach Wolff bei:

$22,3^0$	$35,1^0$	$45,2^0$
5,331	5,184	4,993

Löslichkeit des Anhydrids:

45^0	$55,3^0$	$75,4^0$	$82,2^0$
2,994	2,240	1,482	1,184

Cerothalliumsulfat. Bei der Mischung gesättigter Lösungen der Komponenten entsteht ein kristallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3Tl_2SO_4 \cdot H_2O$, durch Zusatz einer mäßig verdünnten Lösung von Thalliumsulfat zu einer Lösung von überschüssigem Cerosulfat und Erwärmen kristallisieren körnige Krusten der Zusammensetzung $(Ce_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (Zschiesche, Wyrouboff[349])). Kristallsystem: monoklin (Wyrouboff).

Cerocadmiumsulfat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot CdSO_4 \cdot 6H_2O$, erhalten aus der schwefelsauren Lösung der Einzelsalze. Kristallsystem: rhombisch (Wyrouboff[349])).

Cerosulfit, $Ce_2(SO_3)_3$ mit 3 und $9H_2O$, scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Cerocarbonat in wässriger schwefliger Säure in kleinen Prismen aus, die sich in der Kälte wieder auflösen (Jolin[122])). Nach Großmann[699]) erhält man beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure das Sulfit in Nadeln mit 9 Mol. Wasser (vergl. Batěk[708])).

Cerodithionat $Ce_2(S_2O_6)_3 \cdot 24H_2O$, durch doppelte Umsetzung von Cerosulfat und Bariumdithionat erhalten, bildet hexagonale, in Wasser leicht lösliche Tafeln (Jolin[122]); vergl. auch Heeren[21])). Wyrouboff[349]) erhielt bei 15 bis 17° das Salz $Ce_2(S_2O_6)_3 \cdot 5H_2O$, oberhalb 20° dagegen $Ce_2(S_2O_6)_3 \cdot H_2O$. Beide Salze kristallisieren triklin. Sie zeigen gegenüber anderen Hyposulfaten die Anomalie, daß beim Erhitzen zuerst etwas SO_2 abgegeben wird, daß dann aber bis über 300° kein weiterer Gewichtsverlust eintritt. Es scheinen sich stabile Doppelverbindungen von Dithionat und Sulfat zu bilden.

Ceroselenate. Aus Ceroacetat und Selensäure erhielt Jolin[122]) folgende Salze: 1.) $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Feine Nadeln, durch Verdunsten der neutralen Lösung in der Hitze, 2.) $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Kleine Nadeln durch Verdunsten einer schwach sauren Lösung in der Kälte, 3.) $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 12H_2O$. Aggregate mikroskopischer Kristalle, durch Verdunsten der neutralen Lösung über Schwefelsäure. Ceroselenat ist leichter löslich in kaltem als in warmem Wasser, verhält sich also in dieser Beziehung wie das Sulfat.

Doppelselenate. Jolin[122]) beschreibt folgende kristallisierte Doppelselenate: $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 5K_2SeO_4$; $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot Na_2SeO_4 \cdot 5H_2O$; $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SeO_4 \cdot 9H_2O$. Von ihnen ist das Kaliumsalz das am schwersten lösliche, doch ist es leichter löslich, als das entsprechende Doppelsulfat.

Ceroselenit, $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 12H_2O$. Das neutrale Salz wird erhalten, wenn man das basische Salz (s. u.) mit seleniger Säure behandelt (Nilson[137])), oder wenn man die Lösung von Ceroacetat mit seleniger Säure fällt (Jolin[122])). Weiße, amorphe unlösliche Masse. Trocknet man über Schwefelsäure, so werden dem Salze 9 Mol Wasser entzogen.

Saures Ceroselenit. 1.) $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2$ mit 5 oder $6H_2O$, wurde von Jolin durch Einwirkung von überschüssiger wässriger seleniger Säure auf Cerocarbonat, von Nilson aus dem basischen Selenit mit seleniger Säure gewonnen und bildet mikroskopische, in Wasser unlösliche Nadeln.
2.) $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 5H_2O$ von Nilson ebenfalls aus dem basischen Selenit mit überschüssiger seleniger Säure dargestellt, bildet mikroskopische Blättchen.

Basisches Selenit, $2Ce_2O_3 \cdot 5SeO_2 \cdot 30H_2O$, erhielt Nilson durch Fällung von Cerosulfatlösung mit Natriumselenit als amorphen Niederschlag.

Ceronitrate, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Die Lösung des Nitrats erhält man durch doppelte Umsetzung von Cerosulfat mit Bariumsulfat, durch Behandeln

des Cerdioxyds oder Cerihydroxyds mit Salpetersäure unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Hydroperoxyd, durch Zersetzen des Oxalats mit konzentrierter Salpetersäure (Jolin[122], Lange[78]). Beim Eindunsten kristallisiert das Nitrat aus der sirupösen Lösung als strahlige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bei 100° verliert das Nitrat 3 Mol Wasser, bei 200° beginnt es sich zu zersetzen. Die Kristalle sind sehr zerfließlich (Marignac[118]).

Cerodoppelnitrate, Cerokaliumnitrat, $Ce(NO_3)_3 \cdot 2KNO_3 \cdot 2H_2O$, kristallisiert aus der sirupösen wässrigen Lösung in kleinen glänzenden Kristallen, die ihr Wasser bei 180° verlieren (Lange[78]).

Ceroammoniumnitrat. 1.) $Ce(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Dieses Salz ist zuerst von Wolff analysiert worden.[628, 709] Kristallographisch wurde es zuerst von Descloizeaux untersucht.[67] Marignac sprach ihm die obige Formel auf Grund der Isomorphie mit dem analogen Lanthansalze zu.[118] Auch Fock, Ztschr. Krist. **22**, 37, 1894, stellte vollkommene Isomorphie mit den Ammoniumdoppelnitraten des Lanthans und Didyms fest (s. auch Kraus[541]). Kristallsystem: monoklin. Nach Wolff ist das Doppelsalz in dem Intervall von 9 bis 65° stabil und kann unzersetzt umkristallisiert werden. Bei 74° schmilzt es in seinem Kristallwasser.

Löslichkeit: 100 g Wasser lösen g $Ce(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3$ nach Wolff bei:

8,75°	25°	45°	60°	65,06°
235,5	296,8	410,2	681,2	817,4

2.) Das Doppelsalz, $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3NH_4NO_3 \cdot 12H_2O$, kristallisiert aus der Lösung unter Eiskühlung als strahlige, leicht zerfließliche Masse (Holzmann[79]). Auch Wolff erhielt dieses Salz gelegentlich. Beim Umkristallisieren geht es in das Salz 1) über.

Die folgenden Doppelnitrate kristallisieren hexagonal und bilden eine streng isomorphe Reihe. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und kristallisieren aus den konzentrierten gemischten Lösungen der Einzelsalze in schön ausgebildeten großen sechsseitigen Tafeln oder Säulen. In Salpetersäure sind sie schwer löslich (Holzmann[79], Lange[78], Zschiesche[105], Rammelsberg[69]).

Ceromagnesiumnitrat, $2Ce(NO_3)_3 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.
Ceromangannitrat, $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mn(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.
Cerokobaltnitrat, $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Co(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.
Ceronickelnitrat, $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Ni(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.
Cerozinknitrat, $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Zn(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.

Ceronitrit, scheint nicht existenzfähig zu sein, dagegen sind durch Nilsons Untersuchungen Komplexsalze der platosalpetrigen und der platojodosalpetrigen Säure bekannt, nämlich Ceroplatonitrit, $Ce_2[(PtNO_2)_4]_3 \cdot 18H_2O$, große gelbe Kristalle und Ceroplatojodonitrit, $Ce_2[Pt(NO_2)_2J_2]_3 \cdot 18H_2O$, eine grünliche Kristallmasse.[141]

Cerophosphate: a) Orthophosphate, $CePO_4$. Radominski erhielt durch Glühen des gefällten Phosphats mit Cerochlorid, Auslaugen mit Wasser und Salpetersäure Kristalle, die denen des natürlichen Monazits glichen. (C. r. **80**, 304; Bull. soc. chim. [2] **23**, 175. Durch Schmelzen von Cerdioxyd mit Kaliummetaphosphat erhielt Ouvrard[327] ebenfalls das wasserfreie Orthophosphat; es bildet gelbe rhombische Prismen. Dieselben Kristalle beschrieb Grandeau (Ann. chim. phys. [6] **8**, 193) als grünlich-gelbe Nadeln vom spez. Gew. 5,22 bei 14°, während Holm durch Schmelzen von Cerosulfat mit

Natriummetaphosphat ein grünlich-graues kristallinisches Pulver, ebenfalls von der Zusammensetzung $CePO_4$, gewann.[582])

b) Pyrophosphat, $HCe(P_2O_7)$. Durch Absättigen von Pyrophosphorsäure mit Cerocarbonat entstehen mikroskopische Kristallnadeln (Jolin[122])).

c) Metaphosphat, $Ce(PO_3)_3$. Rammelsberg (Ber. 1872, 492; Berl. Akad. Ber. 1872, 409 u. 571) erhielt das Metaphosphat durch Abdampfen des Hypophosphits mit Salpetersäure und Glühen des Rückstands. Durch Einwirkung von Cerosulfatanhydrid auf Metaphosphorsäure erhielt Johnsson[337]) das Metaphosphat in mikroskopischen Kristallen vom spez. Gew. 3,272. Unlöslich in Säuren.

Doppelphosphate. Beim Absättigen der Schmelze von Kaliumortho- oder Pyrophosphat mit Cerdioxyd kristallisiert nach Ouvrard das Salz $K_3Ce_2(PO_4)_3$ Prismen. Spez. Gew. 3,8 bei 20°. Natriummetaphosphat liefert dagegen das Pyrophosphat $NaCe(P_2O_7)$, ebenso wie die Einwirkung von Natriumammoniumphosphat auf das Oxyd (Wallroth, Bull. soc. chim. **39**, 316).

Cerocarbonat, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Das neutrale Carbonat erhält man durch Fällung der Lösung eines Cerosalzes mit Ammoniumcarbonat. Mikroskopische Prismen. Bei 100° soll nach Jolin das Kristallwasser entweichen, nach Czudnowicz tritt Zersetzung unter Oxydation ein. Beim Stehen unter der alkalischen Lösung verwandelt sich das Salz in glimmerähnliche Schuppen (Beringer[38]), Jolin[122]), Czudnowicz[80])). In verdünnten Alkalicarbonatlösungen ist das Cerocarbonat schwerlöslich, bei Gegenwart von konzentrierter Alkalicarbonatlösung bilden sich Doppelcarbonate.

Cerokaliumcarbonat, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3$ mit 3 oder $12H_2O$. Dieses Salz erhielt Jolin[122]) durch Lösen einer Cerosalzlösung in siedender Kaliumdicarbonatlösung nach dem Trocknen im Vakuum. R. J. Meyer*) erhielt das Doppelsalz mit 12 Mol Wasser durch Eingießen einer Cerochloridlösung in eine 50proz. Kaliumcarbonatlösung und Verdünnen mit Wasser bis zur Ausscheidung. Der Niederschlag geht in Berührung mit der Lauge allmählich in feine seidenglänzende Blättchen über, die in einer 30proz. Lösung von Kaliumcarbonat auch bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Durch Wasser wird das Salz zersetzt. An der Luft nimmt es ebenso wie seine Lösung in Kaliumcarbonat infolge von Autoxydation eine gelbe Farbe an (s. unter Percerikaliumcarbonat). Das Doppelcarbonat ist leichter löslich als die entsprechenden Verbindungen des Lanthans und Praseodyms, etwas schwerer löslich dagegen als das des Neodyms (R. J. Meyer, Hiller).

Ceronatriumcarbonat. Jolin beschreibt das Salz als amorphes Pulver der Zusammensetzung $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$. Beim Eintragen einer konzentrierten Cerochloridlösung in kaltgesättigte Sodalösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der nach langem Stehen unter der Lauge Andeutung kristallinischer Struktur zeigt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $2Ce_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 24H_2O$ besitzt. Das Salz zersetzt sich schon in Berührung mit verdünnter Sodalösung. In überschüssiger Sodalösung ist es fast unlöslich (R. J. Meyer, Hiller).

Ceroammoniumcarbonat, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 6H_2O$, entsteht durch Fällung einer Cerochloridlösung mit konzentrierter überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung als voluminöser Niederschlag, der in Berührung

---

*) Vergl. auch Hiller, Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden. Inaug.-Diss. Berlin 1904.

mit der Lauge allmählich kristallinisch wird. Im Überschusse des Fällungsmittels ist das Doppelsalz nur wenig löslich. An der Luft färbt es sich durch Oxydation gelb (R. J. Meyer, Hiller).

Cerosilicat. Durch Schmelzen von Cerochlorid, besser Oxychlorid mit Kieselsäure und Chlornatrium oder Chlorcalcium erhielt Didier[264] das Silicat $Ce_2(SiO_3)_3$ in Prismen. Spez. Gew. ungefähr 4,9. Durch Schmelzen von Kieselsäure und Cerochlorid erhielt er ferner Nadeln eines Chlorosilicats, $Ce_2(SiO_3)_3 \cdot 4CeCl_2$.

Ceroborat. Guertler erhielt durch Eintragen von Ceroxalat in geschmolzenes Borsäureanhydrid ein kristallisiertes Metaborat $Ce_2O_3 \cdot 3B_2O_3$. Auch aus Cerdioxyd und Borsäureanhydrid wurde dasselbe Borat gewonnen, während Holm auf diese Weise ein Ceripyroborat erhalten haben will.[582]

Cerochromat. Cerolösungen werden durch Kaliumchromat und durch Kaliumbichromat in Form eines gelben basischen Niederschlags gefällt.

Cerovanadat, $CeVO_4$, entsteht durch Schmelzen von Trinatriumvanadat mit Cerochlorid. Dunkelrote, lange dichroitische Nadeln. Verdampft man gemischte Lösungen von Ammoniumvanadat und Cerosulfat, so kristallisieren granatrote Kristalle der Zusammensetzung $5V_2O_5 \cdot Ce_2O_3 \cdot 27H_2O$. Spez. Gew. 2,387 (Didier).

Ceromolybdat, $Ce_2(MoO_4)_3$. Durch Schmelzen von wasserfreiem Cerochlorid mit Natriummolybdat erhielt Didier gelbe Kristalle.[283] Aus Lösungen von Cerosalzen fällt Natriummolybdat einen gallertartigen Niederschlag, der kristallinisch wird. Spez. Gew. des geschmolzenen Salzes 4,56 (Cossa[284, 285]).

Cerowolframat, $Ce_2(WO_4)_3$. Beim Eingießen einer Lösung von Cerosulfat in eine solche von Natriumwolframat entsteht ein amorpher blaßgelber Niederschlag, der nach dem Glühen eine kristallinische Masse bildet. Spez. Gew. 6,514 bei 12°, spez. Wärme 0,0821 (Cossa und Zecchini[200]). Durch Eintragen von Cerdioxyd in schmelzendes Natriumparawolframat bleibt nach dem Auslaugen mit Wasser $Ce_2(WO_4)_3$ zurück (Didier[283]). Didier erhielt ferner durch Schmelzen von Natriumwolframat mit Cerochlorid ein Chlorowolframat als honiggelbe Kristallmasse. Bei einem Überschusse von Cerochlorid entstehen gelbe bis dunkelrote hexagonale Tafeln eines andern Chlorowolframats. Dieselben Kristalle erhält man durch Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Wolframdioxyd und Cerdioxyd.

Doppelwolframate. Durch Auflösen von Cerdioxyd und Wolframtrioxyd in einem Gemische von geschmolzenem Natriumwolframat und Chlornatrium gewann Högbom[250] ein Natriumcerwolframat $Na_8Ce_2(WO_4)_7$.

Rogers und Smith stellten ferner ein Ammoniumcerwolframat $4NH_3 \cdot Ce_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 4H_2O$ dar.[683]

Cerosilicowolframate. Cerdioxyd löst sich bei Gegenwart von Salpetersäure in Kieselwolframsäure auf. Durch Eindampfen erhält man das Silicowolframat. Verdunstet man die Lösung desselben unterhalb 15°, so entstehen rhombische Kristalle des neutralen Salzes $12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot Ce_2O_3 \cdot 27H_2O$, während bei höherer Temperatur hexagonale Kristalle derselben Zusammensetzung erhalten werden, die sich in erstere umwandeln. Durch Zusatz von Salpetersäure zur Lösung des neutralen Salzes und Eindampfen bei 35° entstehen trikline, schwefelgelbe Kristalle des sauren Salzes $12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot 3Ce_2O_3 \cdot H_2O$. Diese Salze sind leicht löslich in Wasser, während ein basisches Salz, welches durch Umsetzung von basischem Natriumsilicowolframat mit einem Cerosalz erhalten wird, ein unlöslicher gelatinöser Körper ist (Wyrouboff[408]).

Salze organischer Säuren.

Ceroformiat, $Ce(CO_2H)_3$. Durch Zufügen einer Ammoniumformiatlösung zu einer Cerosulfatlösung von Jolin[122]) erhalten. Weißes, kristallinisches Pulver; von Wolff durch Eintragen von Cerocarbonat in Ameisensäure dargestellt.[692, 702]) 1 Teil des Salzes löst sich nach Jolin in 360 Teilen Wasser. Die gesättigte Lösung enthält nach Wolff bei 13° 0,398 Proz. bei 75,3° 0,374 Proz. des Formiats. Mikrochemische Reaktionen mit Ameisensäure auf Cer siehe Haushofer[251]) und Behrens.[550])

Ceroacetat, $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$. Aus Cerosulfat und Bariumacetat (Lange[78]), Czudnowicz[80]), Jolin[122])); durch Lösen von Cerocarbonat in Eisessig (Wolff[692, 702])). Kristallisiert beim Eindampfen der Lösung. In kaltem Wasser ist das Acetat leichter löslich als in warmem. Die gesättigte Lösung enthält bei 15° 19,61 Proz., bei 76,2° 12,97 Proz. wasserfreies Salz (Wolff).

Ceropropionat, $Ce(C_3H_5O_2)_3 \cdot H_2O$, aus Cerocarbonat und Propionsäure erhalten, bildet Nadeln, die sich in der Hitze ausscheiden, in der Kälte wieder in Lösung gehen. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure kristallisiert das Salz mit 3 Mol Wasser. Die gesättigte Lösung enthält bei 15° 18,99 Proz. bei 76,4° 15,93 Proz. des Salzes.

Cerobutyrat, $Ce(C_4H_7O_2)_3$, wasserfrei und mit $3H_2O$. Die gesättigte Lösung enthält nach Wolff bei 11° 3,544 Proz. bei 15° 3,406 Proz. bei 76,9° 1,984 Proz. des wasserfreien Salzes.

Ceroisobutyrat, $Ce(C_4H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$. Die gesättigte Lösung enthält nach Wolff bei 20,4° 6,603 Proz. bei 75,8° 3,390 Proz.

Ceromonochloracetat, $Ce(C_2H_2ClO_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ (Wolff).

Cerotrichloracetat, $Ce(C_2Cl_3O_2)_3 \cdot 3H_2O$ (Wolff).

Cerooxalat, $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Durch Fällung eines Cerosalzes mit Oxalsäure in neutraler oder saurer Lösung oder durch Fällung mittels eines Alkalioxalats erhält man das Ceroxalat als kristallinischen weißen Niederschlag, der beim Fällen in der Hitze zuerst in angeschmolzenem weichem Zustande ausfällt. Der Wassergehalt des Salzes wird zu 9, 10 oder 11 Molekülen Wasser angenommen (Holzmann[79]), Jolin[122]), Erk[106]), Power und Shedden[516]), Wyrouboff[539])). 100 ccm n-Schwefelsäure lösen bei 20° 0,1636 g $Ce_2(C_2O_4)_3$, 1 g Ammoniumoxalat in 38 g Wasser löst 0,00069 g $Ce_2(C_2O_4)_3$ (Brauner[449])). Nach Wyrouboff kristallisiert das Oxalat im rhombischen System, kristallographische Messung siehe bei Wyrouboff.[539])

Löst man Ceroxalat in konzentrierter Salzsäure durch Erhitzen auf, so scheidet sich ein Oxalochlorid aus, in welchem 1 Mol Oxalsäure des Oxalats durch 2 Mol HCl ersetzt ist (Job[436])).

Cerosuccinat, $Ce_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$. Cerosalzlösungen werden durch Ammoniumsuccinat kristallinisch gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser schwer löslich, löslich dagegen in freier Bernsteinsäure (Czudnowicz[80])). Mikroskopischer Nachweis des Cers mittels Ammoniumsuccinats (Behrens[550]), R. J. Meyer[592, 598])).

Cerotartrat, $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$. Die Fällung von Cerosalzen mit Ammoniumtartrat ist amorph. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, in Alkali und in Lösungen von Alkalitartraten. Freie Weinsäure fällt Cerosalze nicht. Ammoniak bringt in weinsauren Lösungen von Cerosalzen keine Fällung hervor (Czudnowicz[80])).

Cerocitrat, $Ce_2(C_6H_5O_7)_2 \cdot 7H_2O$, wird durch Ammoniumcitrat als

flockiger, kristallinisch werdender Niederschlag gefällt, ist löslich in Zitronensäure, in Mineralsäuren und in Alkalicitrat (Czudnowicz[80])).

Cerobenzoat, $Ce(C_7H_5O_2)_3 \cdot 3H_2O$, durch Fällung mit Natriumbenzoat erhalten, ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, unlöslich in einem Überschusse des Fällungsmittels (Czudnowicz[80])).

Cerohippurat, $Ce(C_9H_8NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Hippursäure und in Mineralsäuren, nicht löslich in Alkalihippuraten (Czudnowicz[80])).

Ceropikrat, $Ce(C_6H_2(NO_3)_3O)_3 \cdot 9H_2O$, große flache Prismen, leicht löslich in heißem Wasser. Das Salz schmilzt unter Wasser, es ist explosiv (Cleve)).

Cerosalicylat, kristallinischer Niederschlag. Mikrochemisches Verhalten siehe Behrens.[550])

Ceronaphtalinsulfonate, siehe Nieszytka.[676])

Ceroacetylacetonat, $Ce(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot 3H_2O$. Durch Digerieren von Cerihydroxyd mit Acetylaceton von Urbain erhalten.[502]) Durch Fällen von Ceroammoniumnitrat mit Acetylaceton und Ammoniak entsteht in wässriger Lösung ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag. Das Acetylacetonat löst sich in Alkohol mit braunroter Farbe, wird durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten. Mit Goldchlorid entsteht in Alkohol eine dunkelrote Lösung von kolloidalem Gold. Smp. 131 bis 132°. Mit alkoholischem Ammoniak bildet sich das Additionsprodukt $CeAc_3 \cdot NH_3$ (W. Biltz[660])).

Die Verbindungen des vierwertigen Cers.

Cerifluorid, $CeF_4 \cdot H_2O$. Brauner erhielt das Fluorid durch Lösen von Cerihydroxyd in Fluorwasserstoffsäure als braune Masse, welche beim Erhitzen Wasser und Fluorwasserstoffsäure verliert; ob dabei auch Fluorgas entsteht, ist zweifelhaft. Das Doppelfluorid $2CeF_4 \cdot 3KF \cdot 2H_2O$ wurde von Brauner durch Auflösen von Cerihydroxyd in Kaliumhydrofluorid als mikrokristallinisches Pulver erhalten. Es ist unlöslich in Wasser (Brauner[218, 219, 224]); vergl. Löw[217])).

Cerichlorid ist im freien Zustande nicht existenzfähig. Löst man Cerisalze, z. B. Ceriammoniumnitrat, in der Kälte in konzentrierter Salzsäure, so entsteht eine dunkelrote Lösung, die wahrscheinlich die hypothetische Cerichlorwasserstoffsäure H_2CeCl_6 enthält; sie reduziert sich in der Kälte langsam, in der Hitze schnell unter Chlorentwicklung und Entfärbung. Von Doppelsalzen des Cerichlorids mit organischen Basen sind folgende bekannt: Ceripyridiniumchlorid, $(C_5H_5NH)_2CeCl_6$, erhält man aus der Lösung von Cerihydroxyd oder aus der der rohen Ceritoxyde in methylalkoholischer Salzsäure durch Zusatz von Pyridin als gelben kristallinischen Niederschlag, der aus Ätheralkohol umkristallisiert werden kann. Durch Wasser wird er zersetzt. Auch aus der Lösung des Ceriammoniumnitrats in konzentrierter Salzsäure oder in Eisessig kann man nach dem Absättigen der Lösung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure dieses Salz gewinnen. Cerichinoliniumchlorid, $(C_9H_7NH)_2CeCl_6$. Ceritriäthylaminchlorid, $[(C_2H_5)_3NH]_2CeCl_6$ (Koppel[461])).

Cerihydroxyd, $Ce(OH)_4$, wird durch Fällung der Lösung von Cerisalzen mit Ammoniak, Kalilauge oder Natronlauge als schleimiger, gelblicher Niederschlag erhalten. Fällt man die Lösung eines Cerosalzes mit Alkalien oder kocht man das Oxalat oder Sulfat mit konzentrierter Alkalilauge, so ent-

steht zunächst Cerohydroxyd, doch oxydiert sich der Niederschlag spontan durch Aufnahme von Luftsauerstoff und geht allmählich in Cerihydroxyd über. Hierbei bilden sich intermediäre Produkte von rötlicher bis violetter Färbung, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem des Cero- und dem des Cerioxyds liegt. Diese langsame Oxydation kann man durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Brom oder Hydroperoxyd resp. Natriumperoxyd beschleunigen. In letzterem Falle entsteht zunächst ein Cerperoxydhydrat von brauner Farbe, welches beim Kochen oder beim Trocknen auf 120° in das Hydroxyd des vierwertigen Cers übergeht (Popp[87]), Rammelsberg[68]), Hermann[48,86]), Stapff[71]), Dennis und Magee[380]), Mengel[471])). Carnelley und Walker haben den Gang der Entwässerung des Hydroxyds mit der Temperatur studiert, doch offenbar an unreinem Material.[331]) In Salpetersäure ist Cerihydroxyd, frisch gefällt oder bei 120° getrocknet, mit roter Farbe löslich, Chlorwasserstoffsäure reduziert zu Cerosalz, Schwefelsäure gibt unter Sauerstoffentwicklung eine rote Lösung von Cerisulfat und Cericerosulfat (siehe näheres hierüber unter diesen Salzen). Nach Brauner tritt hierbei vollständige Reduktion ein, wenn man die Lösung mit Platin in Berührung bringt.[609])

Kolloidales Cerihydroxyd. Unterwirft man eine Lösung von 5 g Ceriammoniumnitrat in 50 g Wasser einer 4- bis 5tägigen Dialyse, so erhält man eine neutrale klare Lösung, die mit einigen Tropfen eines Elektrolyten versetzt, sofort zu einer Gallerte erstarrt. Dampft man das Hydrosol ein, so hinterbleibt eine gummiartige Masse, welche in heißem Wasser löslich ist. Durch einen Strom von 110 Volt wird das Hydrosol unter Aufschäumen feinflockig gefällt (W. Biltz[596,654])).

Cerioxyd, Cerdioxyd, CeO_2. Cerdioxyd bildet sich stets beim Glühen von Ceroxalat, Nitrat, Sulfat, Carbonat, von Cerihydroxyd, Cerinitrat oder Sulfat auf hohe Temperatur, ferner beim Verbrennen des Metalls. Seit Mosanders erster Darstellung[41,45]) weiß man, daß reine, von Didym freie Cersalze ein fast weißes, ganz schwach gelblich getöntes Cerdioxyd liefern, während ein Didymgehalt das Oxyd je nach dem Betrage der Verunreinigung fleischfarben bis rotbraun färbt. Die Nuance und das Aussehen des reinen Cerdioxyds ist je nach der Darstellung verschieden. Das aus Cerisulfat durch Glühen gewonnene Produkt ist am hellsten, fast weiß und zeigt Andeutungen kristallinischer Struktur, während das aus Oxalat oder Nitrat dargestellte ein wenig mehr gefärbt ist und das aus dem Hydroxyde gewonnene am dunkelsten ist. In der Hitze ist das Oxyd stets zitronengelb; maßgebend für die Unterschiede ist wahrscheinlich die bei der Darstellung angewandte Temperatur, unter deren Einwirkung das Oxyd in verschiedene Modifikationen übergeht, die sich durch den Grad ihrer Polymerisierung unterscheiden dürften. Wyrouboff und Verneuil wie auch Sterba wollen ein rein weißes Dioxyd erhalten haben und halten gerade die absolute Farblosigkeit für das Hauptkriterium der Reinheit. Von anderen Autoren konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden, vielmehr zeigte Brauner, daß im Gegenteil ein absolut weißes Oxyd geringe Mengen von Verunreinigungen enthält, z. B. Kieselsäure. Die rötliche Färbung des unreinen Cerdioxyds wird wahrscheinlich durch die Gegenwart von Praseodym verursacht, dessen Superoxyd bereits in sehr geringem Betrage diese Färbung hervorruft. Die auffallenden Farbänderungen, die das Oxyd überhaupt bei Gegenwart gewisser verunreinigender Substanzen erfährt, dürften auf die Bildung salzartiger Verbindungen zurückzuführen sein, in denen das Cerdioxyd die Rolle einer Säure spielt. Solche Verbindungen liegen

auch in den natürlichen Mischungen der Ceritoxyde vor. Die Auffassung von Wyrouboff und Verneuil über diese Verbindungen siehe weiter unten. Merkwürdige Beeinflussungen des Oxydationsgrades übt das Cerdioxyd in Gemischen mit den Oxyden des Didyms und Lanthans aus, indem es als Sauerstoffüberträger wirkt. Während cerfreie Gemische von Neodym- und Praseodymoxyd, wenigstens, wenn sie arm an letzterem sind, im geglühten Zustand sich durch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure frei von Superoxyd erweisen, tritt bei Gegenwart von Cerdioxyd eine mehr oder weniger weitgehende Superoxydbildung ein, die sich bei Anwesenheit von viel Cer nicht nur auf das Praseodym-, sondern auch auf das Neodymoxyd zu erstrecken scheint. Neodymoxyd wird dagegen, wenn es praseodymfrei ist, durch Cerdioxyd nicht aktiviert. Es liegt hier eine eigenartige sauerstoffübertragende Wirkung des Cerdioxyds vor, deren Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärt ist (Marc[575]), R. J. Meyer und Koß[586])).

Löslichkeit. Reines geglühtes Cerdioxyd ist in Salzsäure und Salpetersäure völlig unlöslich, löslich dagegen bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Jodwasserstoffsäure, Hydroperoxyd oder Zinnchlorür. Durch Kochen mit Salpetersäure und Hydroperoxyd, Jodammonium und Chlorwasserstoffsäure oder Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure kann man demnach aus Cerdioxyd Cerosalzlösungen herstellen. Konzentrierte Schwefelsäure führt Cerdioxyd in wasserfreies Cerisulfat über, wässrige Schwefelsäure von stärkerer Konzentration wirkt unter partieller Reduktion und Sauerstoffentwicklung lösend ein (siehe unter Cerisulfat und Cerocerihydrosulfat). Verdünnte Schwefelsäure greift das Oxyd kaum an.

Literatur über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cerdioxyds: Mosander[41, 45]), Bunsen u. Kjerulf[56]), Bunsen[64, 182]), Rammelsberg[68]), Lange[78]), Hermann[86]), Wolf[103]), Wing[107]), Bührig[136]), Robinson[216, 288]), Brauner[258]), Schützenberger[385]), Schützenberger u. Boudouard[418]), Wyrouboff u. Verneuil[422]), Moissan[423]), Kölle[448]), R. J. Meyer u. Marckwald[519]), Droßbach[530]), Sterba[544, 664]), Brauner u. Batěk[608]), Brauner[609]), R. J. Meyer.[628])

Kristallisiertes Cerdioxyd hat Nordenskiöld[77]) durch Schmelzen von Cerochlorid mit Borax und Auslaugen der Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure in Würfeln und Oktaedern erhalten (s. auch Didier, Ann. Sciences Ecole Norm. sup. 1887, 65 und Grandeau, Compt. rend. **100**, 1885, 1134). Sterba[544, 516, 664]) erhielt das kristallisierte Oxyd durch Schmelzen des amorphen mit Natriumchlorid, Borax oder Kaliumdisulfat ebenfalls in isotropen Kristallen. Im elektrischen Ofen schmilzt es und verbindet sich dabei mit dem Materiale des Ofens resp. Tiegels. Das kristallisierte Oxyd ist vollkommen unangreifbar durch Säuren und Alkalien. Das spez. Gew. ist nach Nordenskiöld bei $15,5^0$ 6,94, nach Sterba variiert es je nach der Darstellung zwischen 7,314, 7,415 und 7,905. Das amorphe Oxyd hat das spez. Gew. 6,405 bei 17^0 (Sterba), die spez. Wärme 0,0877 (Nilson und Pettersson[210])).

Reduktion des Cerdioxyds. Das Cerdioxyd ist schwer reduzierbar. Die Bildungswärme pro Molekül CeO_2 beträgt nach Muthmann und Weiß 224,6 cal (siehe die Tabelle in dem Kapitel: „Allgemeine chemische Charakteristik der seltenen Erden“[656])). Da die Bildungswärme des Aluminiumoxyds höher ist, so läßt sich Cerdioxyd mit Aluminium zu Metall reduzieren, was sich durch einen Reagensglasversuch zeigen läßt. Nach dem von Goldschmidt eingeführten aluminothermischen Verfahren gelingt die Reduktion

in größerem Maßstabe, jedoch erhält man auf diese Weise kein regulinisches Metall (Schiffer[503]), Muthmann und Weiß). Winkler reduzierte mit Magnesium und erhielt ein mit Magnesia gemischtes Metallpulver.[351]) Durch Einwirkung von Magnesium auf in geschmolzenem Kaliumchlorid verteiltes Cerdioxyd erhielt Holm cerarme Magnesiumlegierungen.[582])

Die Reduktion des Cerdioxyds im Wasserstoffstrome führt bei hoher Temperatur und bei sorgfältigstem Luftausschluß zu einem unbeständigen, dunkelblauen Oxyde, dessen Zusammensetzung sich der Formel Ce_4O_7 nähert. Der Gewichtsverlust des Oxyds bei der Reduktion beträgt ungefähr 2 Proz. Die Beständigkeit dieses Produktes wächst mit der angewandten Reduktionstemperatur; bringt man es noch warm an die Luft oder erhitzt man es, so tritt sofort Oxydation zu Cerdioxyd unter Glimmerscheinung ein. Wird die Reduktion bei möglichst hoher Temperatur ausgeführt, so ist das blaue Produkt nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome an der Luft einige Zeit beständig. Im Kohlensäurestrom erhitzt, entzieht es der Kohlensäure Sauerstoff unter Bildung von Cerdioxyd (Sterba[544]), R. J. Meyer[628])). Die früheren Angaben über die Reduktion des Cerdioxyds mit Wasserstoff beziehen sich teilweise auf Versuche mit unreinem Material, teilweise sind sie, wie die Angabe von Rammelsberg, das Dioxyd werde zu Ce_2O_3 reduziert, irrtümmlich (Beringer[38]), Bunsen[64]), Rammelsberg[68]), Winkler[351])).

Das blaue Oxyd entspricht den intermediären violetten Hydroxyden, die man durch partielle Oxydation des Cerohydroxyds an der Luft erhält. Wyrouboff und Verneuil haben dieses Hydroxyd aus einer Lösung, die auf 2 Mol CeO_2 1 Mol Ce_2O_3 enthielt, durch Fällung mit Alkali gewonnen und durch Trocknen im Vakuum in das blaue Oxyd übergeführt. Außer diesem Reduktionsprodukt des Cerdioxyds nehmen die genannten Autoren noch ein hypothetisches Oxyd $3CeO_2 \cdot Ce_2O_3$ an, von dem sich die Verbindungen des Cerdioxyds mit den anderen Ceriterden und den Yttererden ableiten sollen, denen also die Zusammensetzung $3CeO_2 \cdot R_2O_3$ zukommen würde. Ferner unterscheiden Wyrouboff und Verneuil verschiedene Zustände des Cerdioxyds, die einem verschiedenen Polymerisationsgrade desselben entsprechen und die als „kondensierte Oxyde" bezeichnet werden. Stellt man aus dem Oxalat durch Glühen bei möglichst niedriger Temperatur das Oxyd dar und erhitzt mit 2 proz. Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Trocknen bei 100° einen blaßgelben in Wasser löslichen Körper, dem die Zusammensetzung $(CeO_2)_{40} \cdot 4HNO_3$ zugeschrieben wird. Die Salzbildung erfolgt also nicht unter Wasseraustritt, sondern durch Anlagerung der Säure. Dialysiert man die Lösung, so diffundiert die Säure vollständig und es fällt das Hydrat $(CeO_2)_{40} \cdot 10H_2O$ aus. Wyrouboff und Verneuil nennen das Oxyd $(CeO_2)_{40}$ das Paraoxyd. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es durch kochende Chlorwasserstoffsäure nicht, durch Jodwasserstoffsäure nur schwer reduziert wird und daß es in Säuren jeder Konzentration unlöslich ist. Durch Einwirkung von einer zur Lösung unzureichenden Menge Salpetersäure auf Cerihydroxyd erhielten Wyrouboff und Verneuil ferner ein anderes in Wasser lösliches Nitrat, das durch wiederholte Ausfällung mit konzentrierter Salpetersäure aus der wässrigen Lösung gereinigt wird. Es ist gelb. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur soll ihm die Formel $(CeO_2)_8 \cdot 4HNO_3 \cdot 8H_2O$ zukommen. Wird seine wässrige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so scheidet sich das entsprechende Chlorid aus. Es tritt also hierbei keine Reduktion ein. Dieses Metaoxyd, welches sich von dem

Paraoxyd durch seine Löslichkeit in konzentrierter Salpetersäure unterscheidet, wodurch die rote Lösung des normalen Nitrats erhalten wird, soll die Zusammensetzung $(CeO_2)_{56} \cdot 4HNO_3$ besitzen, also höher polymerisiert sein, als jenes. Das Paraoxyd läßt sich leicht in das Metaoxyd umwandeln. Die speziellen Argumente für diese Theorie der kondensierten Oxyde siehe bei Wyrouboff und Verneuil[460, 466, 468, 607]); vergl. auch die ähnlichen Verhältnisse beim Metathoriumoxyd, sowie unter Cerinitrat.*)

Cerisulfat a) wasserfrei, $Ce(SO_4)_2$. Cerdioxyd geht beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure quantitativ in Cerisulfat über, ohne daß Lösung eintritt. Das Sulfat wird mit Eisessig ausgewaschen und über Ätzkali getrocknet. Tiefgelbes, kristallinisches Pulver. In Wasser mit bräunlichgelber Farbe sehr leicht löslich. Die Lösung reagiert sauer, beim Zusatz von Schwefelsäure wird sie dunkelrot und zeigt dieselben Erscheinungen, wie die Lösung des Cerinitrats. Beim Verdünnen oder Kochen scheidet die wässrige Lösung ein basisches Cerisulfat ab (R. J. Meyer und Aufrecht[641])).

b) Hydrat, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Löst man Cerdioxyd oder Cerihydroxyd in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man unter Sauerstoffentwicklung eine orange bis rot gefärbte Lösung, aus der beim Eindunsten zunächst Cerocerihydrosulfat und dann das neutrale Cerisulfat auskristallisiert. Wieweit die Reduktion fortschreitet, hängt von der Temperatur und von der Konzentration der Schwefelsäure ab. Die Gleichgewichte zwischen dreiwertigem und vierwertigem Cer in solchen Lösungen, in ihrer Beziehung zur Temperatur und Konzentration, sind bisher noch nicht messend verfolgt worden. Eine Lösung, die fast ausschließlich das Sulfat des vierwertigen Cers enthält, gewinnt man durch Lösen des wasserfreien Salzes und Verdunsten über Schwefelsäure, auch durch vorsichtiges Lösen von frischgefälltem Cerihydroxyd in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung von Platingefäßen. Cerisulfat kristallisiert in schwefelgelben kleinen Kristallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Kristallsystem ist nach Vrba das rhombische. Messung s. bei Brauner.[663]) Es wird hier darauf verzichtet, die ältesten, teilweise irrigen Angaben über die Zusammensetzung des neutralen Cerisulfats anzuführen. Die richtige Formel wurde zuerst von Rammelsberg und Mendelejeff aufgestellt.

Literatur: Hisinger und Berzelius[11]), Hermann[48]), Rammelsberg[68]), Hermann[86]), Popp[87]), Zschiesche[105]), Erk[106]), Rammelsberg[115]), Mendelejeff[117]), Muthmann und Stützel[512]), Meyer und Aufrecht[641]), Brauner.[663])

Ceri-Cerohydrosulfat, $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 24(26?)H_2O$ oder

---

*) Die von Wyrouboff und Verneuil entdeckten interessanten Erscheinungen bedürfen zu ihrer völligen Klärung noch einer erneuten systematischen Untersuchung. Daß die löslichen Säureverbindungen der „kondensierten Oxyde" nicht einfach basische Salze im gewöhnlichen Sinne des Wortes darstellen, ist nach ihren eigentümlichen Eigenschaften zweifellos. Analoga zu ihnen bilden das sogenannte Metathoroxyd und die Metazirkonsäure. Durch die Untersuchungen von Wyrouboff und Verneuil erscheint aber die Auffassung, daß die Salzbildung bei diesen Verbindungen nicht unter Wasseraustritt, sondern durch Addition erfolgt, nicht hinreichend gestützt; auch die angenommenen Molekulargrößen $(CeO_2)_{40}$ etc. dürften durch die analytischen Belege der genannten Autoren nicht genügend sichergestellt sein. Die Löslichkeit dieser polymerisierten Salze beruht offenbar, wie das auch bei der Metathor- und der Metazirkonsäure der Fall ist, auf der Bildung von Pseudolösungen. Man wird sie daher unter diesem Gesichtspunkte untersuchen und diskutieren müssen.

$HCe^{III}Ce^{IV}(SO_4)_4 \cdot 12\,(13?)\,H_2O$. Dieses Salz kristallisiert aus der Lösung von Cerdioxyd oder Cerhydroxyd in Schwefelsäure vor dem neutralen Cerisulfat aus und bildet hexagonale, orangerote bis dunkelrote Prismen, die häufig zu kugelartigen Gebilden vereinigt sind oder auch goldglänzende spitze Nadeln bilden. Die Feststellung der Zusammensetzung dieses Salzes hat von Anfang an viel Schwierigkeiten bereitet, weil einerseits sein Oxydationsgrad, je nach der Darstellung einigermaßen variiert und andererseits die Kristalle anhaftende überschüssige Schwefelsäure hartnäckig festhalten. Im folgenden wird eine Übersicht über die für diese Verbindung aufgestellten Formeln gegeben, wobei die Originalformeln der älteren Zeit, die für Ce das Atomgewicht 46 oder 92 zugrunde legten, auf Ce = 140 umgerechnet sind (nach Brauner[663]).

Hermann[48]) 1843: $Ce_4O_9 \cdot 9SO_3 \cdot 27H_2O$.
Hermann[86]) 1864: $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 25H_2O$.
Rammelsberg[68]) 1859: $3Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$.
Czudnowicz[72]) 1860: Bestätigt die Formel von Rammelsberg.
Zschiesche[105]) 1869: $2Ce(SO_4)_2 \cdot 1\,^1/_3Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 26H_2O$.
Erk[106]) 1870: Die Analyse ist nicht verwertbar.
Rammelsberg[115]) 1873: $3Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 31\,^1/_2\,H_2O$.
Mendelejeff[117]) 1873: Stellte auf der neuen Grundlage der Dreiwertigkeit des Cers provisorisch die Formel $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ auf.
Jolin[122]) 1874: $3Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 31H_2O$.
Brauner[388]) 1895: Bestätigung der Formel von Mendelejeff.
Brauner[389]) 1895: $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 1\,^1/_2\,H_2SO_4 \cdot 26H_2O$.
Muthmann und Stützel[512]) 1900: $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$.
R. J. Meyer u. Aufrecht[641]) 1904: $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 26H_2O$.
Brauner[663]) 1904: $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 24H_2O$.

Die Darstellung des Cerocerihydrosulfats kann auch synthetisch aus gemischter schwefelsaurer Lösung von Ceri- und Cerosulfat erfolgen, die vorteilhaft einen Überschuß von Cerisulfat enthält, oder durch Zusatz einer berechneten Menge titrierter schwefliger Säure zu einer Lösung von Cerisulfat (R. J. Meyer und Aufrecht, Brauner). Aus sehr schwach sauren Lösungen erhält man Produkte, die ärmer an Schwefelsäure sind und mehr dreiwertiges Cer enthalten, als obige Formel verlangt; ebenso findet beim Umkristallisieren des Salzes aus schwach saurer Lösung eine weitergehende Reduktion statt. Der Oxydationsgrad des Salzes ist also von der Säurekonzentration der Lösung abhängig. Aus solchen schwach sauren Lösungen erhielt Brauner Kristalle der Zusammensetzung $Ce^{III}_4\,[Ce^{IV}(SO_4)_4]_3 \cdot 44H_2O$, das ist also $3Ce(SO_4)_2 \cdot 2Ce_2(SO_4)_3 \cdot 44H_2O$. Die Kristalle sind von Rammelsberg und von Vrba gemessen worden, s. bei Brauner.[663]) Kristallsystem ist hexagonal. — Es ist bemerkenswert, daß das Cerocerisulfat dunkler gefärbt ist als das Cerisulfat, obwohl die Hälfte seines Cergehaltes dem farblosen Cerosulfat angehört. Man darf hieraus schließen, daß ein Cerosalz der komplexen Cerischwefelsäure $H_4Ce(SO_4)_4$ vorliegt.

Ceridoppelsulfate, Cerikaliumsulfat, $Ce(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Durch Zusatz von Kaliumsulfat zur schwefelsauren Lösung von Cerisulfat erhält man kleine glänzende, orangegelbe Kristalle, die in Wasser kaum löslich sind. Sie kristallisieren im monoklinen System. Messung von Marignac.

Literatur: Hisinger und Berzelius[11]), Scheerer[40]), Hermann[48]), Rammelsberg[68]), Marignac.[70])

Ceriammoniumsulfat. Beim Verdunsten einer sauren Lösung von

Cerisulfat und Ammoniumsulfat scheidet die farblose Lösung zuerst kleine gelbe Kristalle ab, denen große orangerote Kristalle folgen.

1. Gelbes Salz, $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Rammelsberg[68, 115]) gibt diesem Salz die Formel $2Ce(SO_4)_2 \cdot 3(NH_4)_2SO_4 \cdot 3H_2O$, die auch von Mendelejeff[118]) angenommen wird. Die Angabe ist jedoch irrtümlich, obwohl ihr bisher nicht widersprochen wurde.

2. Orangerotes Salz, $Ce(SO_4)_2 \cdot 3(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Kristallsystem monoklin. Messung von Rammelsberg und von Geipel[594]) s. auch Mendelejeff.

Lanthancerihydrosulfat, $LaHCe(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$. Lanthansulfat und Cerisulfat werden bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure im Wasser gelöst. Das Doppelsalz scheidet sich nach längerer Zeit in bernsteingelben Kristallen aus. Messung von Vrba (Brauner[663])).

Praseodymcerihydrosulfat, $PrHCe(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$. Die Lösung von äquivalenten Mengen von Cerisulfat und Praseodymsulfat in verdünnter Schwefelsäure scheidet nach längerer Zeit neben Cerisulfat lebhaft grünlichgelbe Kristalle des Doppelsalzes ab. Nach Vrba ist das Kristallsystem hexagonal (Brauner[663])).

Neodymcerihydrosulfat, $NdHCe(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$. Eine Lösung von Cerisulfat und Neodymsulfat in äquivalenten Mengen Schwefelsäure scheidet neben Cerisulfat goldbraune Kristalle ab. Nach Vrba ist das Kristallsystem das hexagonale (Brauner[663])).

Cerinitrat, $Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O$. Das neutrale Nitrat scheint nicht existenzfähig zu sein. Das basische Salz wird durch Eindampfen einer Lösung von Cerihydroxyd in konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Calciumcarbonat*) in langen, roten Kristallen gewonnen. Löst man das Salz in Wasser, so erhält man eine sauer reagierende gelbe Lösung, deren Färbung mit der Zeit infolge fortschreitender Hydrolyse zurückgeht. Durch Zusatz von Salpetersäure wird die frisch bereitete wässrige Lösung sofort dunkelrot, wogegen die mit der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen hydrolysierte Lösung sich mit Salpetersäure nur ganz allmählich dunkel färbt. Während ferner eine frisch bereitete Cerinitratlösung durch Zusatz von Hydroperoxyd unter völliger Entfärbung sofort reduziert wird, büßt sie diese Fähigkeit ein, wenn sie durch längeres Stehen oder Kochen hydrolysiert wurde; sie wird dann durch Hydroperoxyd zunächst unter Bildung von höheren Oxydationsstufen des Cers tief dunkelrot gefärbt und die Reduktion tritt erst nach einiger Zeit ein. Dieses Verhalten ist typisch für die Lösungen von Cerisalzen überhaupt (R. J. Meyer und Jacoby[518, 542])).

Ceridoppelnitrate. Die Ceridoppelnitrate gehören sämtlich dem Typus $R^I_2Ce(NO_3)_6$ an; sie sind meist gut kristallisiert, von leuchtender roter Farbe, ähnlich wie die Dichromate, alle sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Verhalten der Lösungen entspricht durchaus dem des gelösten Cerinitrats. In der alkoholischen Lösung fungiert als färbender Bestandteil das komplexe Ion $Ce(NO_3)''_6$, wie die Tatsache zeigt, daß bei Überführungsversuchen die gefärbten Ionen nach der Anode wandern (R. J. Meyer und Jacoby[518, 542])).

Ceriammoniumnitrat, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Dieses Doppelsalz, welches

*) Der Zusatz von Calciumcarbonat fördert die Kristallisation des Nitrats, wahrscheinlich durch Herabsetzung seiner Löslichkeit.

für die Abscheidung des Cers nach dem Verfahren von Auer von Welsbach[248]) und von Schottländer[355]) von besonderer Bedeutung ist, kristallisiert nach Meyer und Jacoby wasserfrei, während Holzmann[65]) ihm 1,5, Muthmann und Rölig[447]) 1 Mol Wasser zuschreiben. In Salpetersäure ist es ziemlich schwer, in Wasser sehr leicht löslich. Die aus der salpetersauren Lösung erhaltenen Kristalle bilden meist sechsseitige Tafeln. Man kann sie aus Wasser unzersetzt umkristallisieren. Beim Kochen der Lösung tritt Abscheidung eines basischen Salzes ein. Das Kristallsystem ist das monosymmetrische. Kristallographische und optische Daten gibt Sachs an.[554])

Löslichkeit. Die gesättigte Lösung enthält nach Wolff[622]) bei:

25°	35,2°	45,3°	64,5°	85,6°	
58,49	62,79	64,51	66,84	69,40	Proz. des Doppelsalzes.

Umwandlungen sind in dem untersuchten Temperaturintervall nicht beobachtet worden, nur tritt oberhalb 60° eine partielle Reduktion zu Cerosalz ein.

Cerikaliumnitrat, $K_2Ce(NO_3)_6$. Aus einer Lösung von berechneten Mengen Cerihydroxyd und Kaliumnitrat kristallisieren dunkelrote Kristalle (R. J. Meyer und Jacoby). Nach Holzmann[65]) enthält das Doppelsalz 1,5 Mol Wasser.

Cerirubidiumnitrat, $Rb_2Ce(NO_3)_6$. Schwerer, rotgelber kristallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Salpetersäure, in Wasser leicht löslich (R. J. Meyer und Jacoby).

Cericäsiumnitrat, $Cs_2Ce(NO_3)_6$, gleicht dem Rubidiumsalze, ist jedoch schwerer löslich als jenes.

Cerimagnesiumnitrat, $MgCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Das von Bunsen und Jegel[64]) zuerst dargestellte, von Holzmann[65]) näher untersuchte Doppelsalz ist nach Zschiesche[105]) und nach Rammelsberg[115]) ein Gemisch von Magnesiumceronitrat und Cerinitrat. Diese Angaben dürften durch die große Neigung des Salzes zur Reduktion ihre Erklärung finden. Aus der Lösung in reiner konzentrierter Salpetersäure erhält man es beim Fernhalten aller reduzierenden Einflüsse unzersetzt in großen dunkelroten Kristallen. Es ist an der Luft zerfließlicher, in Salpetersäure und Wasser leichter löslich, als die Alkaliverbindungen (R. J. Meyer und Jacoby).

Cerizinknitrat, $ZnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Holzmann[65]) erhielt das Salz mit 8 Mol Wasser, Zschiesche und Rammelsberg hielten es nicht für existenzfähig. Die Verhältnisse liegen jedoch gerade so, wie beim Magnesiumsalz; es kristallisiert in schön ausgebildeten dunkelroten Kristallen.

Cerinickelnitrat, $NiCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Aus stark salpetersaurer Lösung kristallisiert das Salz in olivbraunen, tafelförmigen Kristallen. Ist die Salpetersäure verdünnter, so erhält man Gemische mit dem Cerosalz, wie schon Holzmann beobachtete.

Cerikobaltnitrat, $CoCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, scheidet sich aus stark salpetersaurer Lösung in dunkelrotvioletten Kristallen aus. In verdünnten Lösungen findet Fällung von Kobaltihydroxyd statt (Holzmann, R. J. Meyer und Jacoby).

Cerimangannitrat, $MnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Aus stark salpetersaurer Lösung scheidet sich das Salz in großen dunkelroten Kristallen aus, die an der Luft Wasser anziehen und sich unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat braun färben. Holzmann konnte das Salz nicht erhalten.

Diese Ceridoppelnitrate sind vollkommen analog zusammengesetzt den entsprechenden Thoriumdoppelnitraten.

Cerichromat. Aus einer Lösung von Cerocarbonat und Chromsäure erhielt Bricout[378]) durch Elektrolyse mittels eines Stromes von 2,5—3 Volt an der Anode einen kristallinischen Niederschlag der Zusammensetzung $Ce_2(Cr_2O_7)_3$, der von heißem Wasser zersetzt wird. Browning und Flora[611]) gewannen durch Kochen der rohen Ceritoxyde mit wässriger Chromsäure ein kristallisiertes rotes Salz der Formel $Ce(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Ein basisches Cerichromat, auf ähnliche Weise erhalten, beschreibt Böhm als orangeroten Niederschlag.[498, 563, 591])

Ceriacetat. Neutrale oder schwach saure Lösungen von Cerisalzen werden durch Zusatz von Natriumacetat in der Hitze vollständig unter Abscheidung eines basischen gelben Ceriacetats gefällt, das sich in der Kälte wieder auflöst. Ebenso wirkt Magnesiumacetat. Bei Gegenwart von Hydroperoxyd fällt ein rotbraunes Perceriacetat aus (Popp[87]), R. J. Meyer und Koß[560])). Nach Job[602]) wird Ceroacetat in wässriger Lösung durch Ozon zu Ceriacetat oxydiert.

Superoxyd-Verbindungen des Cers.

Cersuperoxydhydrat, $Ce(O_2H)(OH)_3$. Fügt man zur Lösung eines Cerosalzes Ammoniak und Hydroperoxyd, so fällt ein braunroter, schleimiger Niederschlag von Cersuperoxydhydrat aus (Hermann[48]), Cleve[262]), Lecoq de Boisbaudran[263]), Pissarjewski[527, 578])). Er entsteht aus dem Cerihydroxyd nach der Gleichung: $Ce(OH_4) + H(O_2H) = Ce(O_2H)(OH)_3 + H_2O$. Die thermo-chemischen Untersuchungen von Pissarjewski zeigen, daß es sich, ebenso wie die Superoxyde des Thoriums und Zirkoniums aus dem Oxydhydrate und Sauerstoff unter Wärmeabsorption bildet: $Ce(OH)_4 + O = Ce(O_2H)(OH)_3 - 20396$ cal. Hieraus ergibt sich für die Neutralisationswärme eines Mol $Ce(OH)_4$ mit einem Mol $H_2O_2 + 2,704$ cal. Nach Wyrouboff und Verneuil gehört dieses Superoxyd nicht dem Typus CeO_3 an, sondern es hat die Zusammensetzung $CeO_2 \cdot CeO_3 \cdot H_2O_2$.[460, 467, 607])

Die Ceroverbindungen haben die charakteristische Eigenschaft, bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff spontan in Superoxyd-Verbindungen überzugehen. Gießt man Ceronitrat oder Cerochloridlösung in eine konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat, so färbt sich die alkalische Lösung unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs beim Stehen langsam tief dunkelrot, schneller beim Schütteln oder beim Einleiten von Luft. Solche Lösungen scheiden nach Job ein kristallisiertes dunkelrotes Percerikaliumcarbonat der Zusammensetzung $Ce(CO_3)_3O_3 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$ aus. Ist bei dieser Autoxydation ein Akzeptor, wie arsenige Säure zugegen, so tritt zwar zunächst ebenfalls die Rotfärbung der Perceriverbindung auf, doch verschwindet diese Färbung beim Schütteln, um der gelben Färbung, die den Verbindungen des vierwertigen Cers eigen ist, Platz zu machen. Die so erhaltene alkalische Cerilösung ist nicht imstande, Sauerstoff zu fixieren und die Perceriverbindung zu bilden. Anders dagegen bei Gegenwart von Glucose, eines Akzeptors also, der neben seiner Wirkung auf Hydroperoxyd und überhaupt auf peroxydierte Verbindungen auch Ceriverbindungen zu Ceroverbindungen zu reduzieren vermag. Es entsteht zuerst beim Schütteln ebenfalls die Percerverbindung, doch folgt beim ruhigen Stehen der Lösung vollständige Entfärbung zu Cerosalz. Schüttelt man darauf die Lösung wieder mit Luft, so tritt die Färbung wiederum auf, um beim Stehen wieder zu verschwinden usf. Job hat ferner gezeigt, daß Ceroacetat in wässriger Lösung ebenfalls

als Sauerstoffüberträger zu wirken vermag, indem es z. B. Hydrochinon zu Chinhydron oxydiert. Der Mechanismus dieser interessanten Autoxydationsvorgänge ist von Engler untersucht worden. Er erklärt die Bildung der Perceriverbindung durch primäre Entstehung von Hydroperoxyd und sekundäre Einwirkung desselben auf das dreiwertige resp. vierwertige Cer. Wäre die Perceriverbindung ein primäres Oxydationsprodukt, so müßten auf zwei Atome Cer der Ceroverbindung 3 Atome Sauerstoff aufgenommen werden, entsprechend dem Übergange von Ce_2O_3 in CeO_2, wie es auch Baur auf Grund seiner Messungen des absorbierten Sauerstoffs annahm. Engler jedoch wies nach, daß tatsächlich nur 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden:

$$\underset{\text{Cerocarbonat}}{Ce_2(CO_3)_3} + 2H_2O + O_2 = \underset{\text{bas. Cericarbonat.}}{Ce_2(CO_3)_3(OH)_2} + H_2O_2$$

Durch das Hydroperoxyd wird dann in zweiter Phase ein Teil des Cerisalzes in die Perceriverbindung übergeführt.

Literatur. Job[436, 464, 470, 511, 565, 602]), Baur[562, 618, 649]), Engler und Wöhler[588]), Engler[617, 640, 677]); vergl. auch C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904 bei Friedrich Vieweg & Sohn.

Das elektrolytische und elektromotorische Verhalten von Cersalzlösungen. Der qualitative Verlauf der Elektrolyse von Cersalzlösungen mit Platinelektroden ist im allgemeinen der, daß das Cer anodisch oxydiert wird, und zwar scheidet sich in neutraler oder schwach saurer Lösung Cerihydroxyd resp. basisches Cerisalz an der Anode ab, während in stärker saurer Lösung das gebildete Cerisalz gelöst bleibt. In bezug auf die Stromausbeute scheint die Anwendung einer sauren Nitratlösung und die Benutzung eines Diaphragmas die günstigsten Resultate zu liefern, indem diese Arbeitsweise zu einer fast quantitativen Oxydation des Cerosalzes führt. v. Knorre konnte bei der Elektrolyse von Ceroammoniumnitrat bei hoher Stromdichte an der Kathode im Maximum ungefähr 91 Proz. des Salzes in Cerisalz überführen, Job gibt an, allerdings ohne die näheren Bedingungen mitzuteilen, daß die Oxydation eine vollständige sei. Auch Sterba elektrolysierte Ceronitrat in salpetersaurer Lösung, wobei nach seiner Angabe „die Hauptmenge“ in Cerisalz übergeht. Kölle gibt als wesentliche Bedingungen, um 96 bis 98 Proz. des dreiwertigen in vierwertiges Cer überzuführen, große Anodenoberfläche, hohe Kathodendichte und als Temperaturoptimum 50° an, außerdem soll das Niveau in der Zelle stets tiefer sein, als das in der Anodenschale. Krilitschewski hat Cerosulfatlösungen bei 15 bis 20° mit Platin- und mit Bleianode elektrolysiert und erhielt bei $ND_{100} = 1$ Amp. in stark schwefelsaurer Lösung mit Platinanode eine Ausbeute von 95 Proz. Nach Mühlbachs eingehenden Untersuchungen werden die besten Resultate erhalten, wenn die Nitratlösung, mit Salpetersäure angesäuert und erwärmt, unter Anwendung einer Tonzelle als Kathodenraum bei $ND_{100} = 2$ bis 3 Amp. an der Anode elektrolysiert wird. Im Kathodenraum befindet sich 10 proz. Salpetersäure. Beträchtlich geringer ist die Ausbeute bei der Elektrolyse von Cerosulfat mit Platin- oder Bleianode.

Literatur. Erk[106]), Smith (Ber. **13**, 754), Bricout[378]), Kölle[448]), v. Knorre[425, 432]), Job[469]), Sterba[544]), Mühlbach[612]), Krilitschewski.[700])

Die EMK von Platinelektroden in Lösungen von Cero- und Cerisulfat und -Nitrat gegen die Normalelektrode haben Baur und Gläßner[613]) und Mühlbach[612]) gemessen. Die Potentiale zeigen, daß die Oxydationswirkung des Cerinitrats größer ist als die des Sulfats. Die Oxydationstendenz äqui-

valenter Nitratgemische ist ungefähr $\varepsilon_h = 1{,}57$ Volt, also noch erheblich höher als die von O_2 (1,20). und $Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl^{\cdot}$ (1,19 V.). Die Anwendung von Cersalzen zur Herstellung galvanischer Elemente ist von denselben Autoren studiert worden. Trotz der hohen Spannungen, die Cerisalze gegen Platin zeigen, scheint die praktische Ausnutzung der EMK solcher Ketten an dem starken Spannungsabfall, den sie selbst bei geringer Stromentnahme erleiden, zu scheitern. Auer v. Welsbach*) konstruierte einen Cerakkumulator, in dem als Elektrolyt eine Zink-Cero-Cerisulfatlösung, als Kathode Zinkamalgam, als Anode Kohle verwendet wird. Ein Diaphragma vermeidet die Durchmischung der Cero- und der Cerilösung. Über ungünstige Erfahrungen mit diesem Akkumulator siehe bei Krilitschewski.[700])

Einheitlichkeit des Cers, Metacer. Wolff[103]) sprach zuerst Zweifel an der Einheitlichkeit des Cers aus. Eingehende Untersuchungen hierüber stammen von Brauner und von Schützenberger und Boudouard (siehe auch die historische Einleitung). Brauner vertrat auf Grund seiner Versuche die Ansicht, daß dem Cer ein verwandtes Element, das Metacer, anhafte. Dasselbe soll durch Bildung eines rotbraunen Oxyds charakterisiert sein und ein, um einige Einheiten höheres Atomgewicht haben. Es scheint sich hierbei um ein Gemenge bekannter Erden zu handeln. Vgl. S. 188. Schützenberger und Boudouard gelangten bei Fraktionierungen des nach der Methode von Debray erhaltenen Cers zu Fraktionen, deren Atomgewichte zwischen 135 und 137 schwankten. Wyrouboff und Verneuil führten diese Abweichungen auf die angewandte Methode und auf Verunreinigungen mit Yttererden und mit Thorium zurück. Boudouard glaubte, in weiteren Arbeiten diesen Einwurf widerlegt zu haben, jedoch liegen tatsächlich keine stichhaltigen Beweise für die Existenz eines neuen, das Cer begleitenden Elements vor. Seitdem die Methoden zur Abscheidung des Cers in neuester Zeit einer gründlichen kritischen Prüfung unterzogen wurden, haben sich Anhaltspunkte für die Uneinheitlichkeit des Cers nicht mehr ergeben. Eine exakte spektrographische Untersuchung von nach verschiedenen Methoden hergestellten Cerpräparaten verschiedener Provenienz würde in dieser Beziehung vollständige Klarheit schaffen. Erwähnt sei, daß Droßbach 250 kg rohes Cerocarbonat in der Form von Ceroammoniumnitrat erschöpfend durch Kristallisation fraktioniert hat, ohne zu differenten Fraktionen zu gelangen.

Literatur. Schützenberger[385, 386]), Brauner[388]), Schützenberger und Boudouard[405, 418]), Boudouard[426, 428]), Wyrouboff u. Verneuil[427, 429]), Brauner[439]), Droßbach.[530])

Nachweis und quantitative Bestimmung des Cers. Der Nachweis des Cers wird nach Lecoq de Boisbaudran durch Zufügen von Hydroperoxyd zu der zu prüfenden Lösung und Übersättigung mit Ammoniak geführt.[263]) Es fällt rotbraunes Cerperoxydhydrat aus. Bei Gegenwart von wenig Cer ist der Niederschlag schwach gelb gefärbt. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist jedoch nicht allzu groß. Marc[575]) fand, daß sich Cer im Gemisch mit den anderen Ceriterden, wenn es im Betrage von unterhalb 2 Proz. zugegen ist, auf diese Weise nicht mehr erkennen läßt. Auch R. J. Meyer hält den Nachweis in solchen Fällen für unsicher, besonders in dem Falle praseodymreicher Mischungen.[672]) Droßbach glaubt dagegen ein Versagen der Reaktion einem ungenügenden Zusatze von Hydroperoxyd zu-

*) Engl. Pat. Nr. 21566, 1900, besprochen; Ztschr. f. Elektrochem. 1902, 298.

schreiben zu müssen.[585]) Hartley[223]) empfahl, die zu prüfende Lösung mit Ammoniumacetat zu versetzen und nach Zugabe von Hydroperoxyd aufzukochen, wodurch braunes Perceriacetat ausfällt; doch hat die Reaktion in dieser Ausführung keine wesentlichen Vorteile vor der obigen. Noch weniger empfindlich ist die von Gibbs[91]) eingeführte Oxydation mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure (s. auch Bührig[136])). Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen von Cer, so gießt man die zu prüfende Lösung in eine konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat ein und erwärmt, wobei sich die zuerst ausgeschiedenen Carbonate wieder auflösen und setzt einige Tropfen Hydroperoxyd zu. Die Gelbfärbung, die die Bildung der Cersuperoxydverbindung anzeigt, ist sehr charakteristisch und tritt schon bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Cer auf. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird erhöht, wenn man zuerst durch Zusatz von Wasser den größten Teil der andern Erden in Form der Doppelcarbonate zur Abscheidung bringt. Die Gelbfärbung der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit ist dann eine sehr intensive (Job[436]), R. J. Meyer[672])).

Plugge (Arch. Pharm. 229, 558) verwendete die von Sonnenschein beobachtete Reaktion des Strychnins zum Nachweise des Cers. Von der zu prüfenden Erdlösung wird eine kleine Probe mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, verdunstet und der Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung, welche einen Teil Strychnin in 1000 Teilen konzentrierter Schwefelsäure enthält, übergossen. Es tritt eine charakteristische Blaufärbung auf, welche allmählich in Kirschrot übergeht (s. auch Djurberg[113])).

Die quantitative Bestimmung des Cers kann in Lösungen reiner Cero- oder Cerisalze durch Fällung mit Oxalsäure und Wägung des durch Glühen des Oxalats erhaltenen Cerdioxyds vorgenommen werden. Die Fällung kann in ziemlich stark saurer Lösung erfolgen, doch ist ein starker Überschuß von Oxalsäure anzuwenden. Cerdioxyd selbst kann man jodometrisch durch Destillation mit Jodkalium und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bestimmen. Ebenso läßt sich der Gehalt an vierwertigem Cer in Ceri- oder Cericerosalzen ermitteln (Bunsen[57]), Marc[575]), Browning[487]), R. J. Meyer und Koß[586]), Brauner[609])): $2CeO_2 = Ce_2O_3 + O$.

Diese Methode läßt sich jedoch auf die Cerbestimmung in Gemischen der Ceriterden nicht anwenden, weil in solchen das Praseodym und vielleicht auch das Neodymoxyd ebenfalls mehr oder weit weniger aktiviert ist (s. unter Cerdioxyd); über Versuche zur titrimetrischen Bestimmung des Cers mit arseniger Säure siehe Browning.[487])

Zur titrimetrischen Bestimmung des Cers in Gemischen seltener Erden ist die Methode v. Knorre sehr geeignet. Zur Ausführung wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Cerilösung mit einer sehr verdünnten Hydroperoxydlösung von bekanntem Gehalte reduziert, wobei Entfärbung eintritt und dann der Überschuß des Reduktionsmittels mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Liegt eine Cerosalzlösung zur Analyse vor, so wird dieselbe mit wenig Schwefelsäure angesäuert und Ammoniumpersulfat (3 g auf 0,2 bis 0,5 Ce) in mehreren Anteilen in die siedende Lösung gegeben; man kocht bis der Überschuß des Oxydationsmittels völlig zersetzt ist und titriert dann mit Hydroperoxyd und Kaliumpermanganat, wie oben angegeben:

$$2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

(v. Knorre[425, 432, 520]), Job[469]), Waegner und Müller empfehlen statt des

Ammoniumpersulfats Wismuttetroxyd in stark salpetersaurer Lösung als Oxydationsmittel[610, 620]); vergl. Gibbs.[376])

Das Verfahren läßt sich auf die Cerbestimmung in technischen Produkten der Gasglühlichtindustrie — Monazitsand, Glühkörper, Imprägnierungsflüssigkeit etc. — mit Erfolg anwenden. Für die Bestimmung sehr geringer Mengen Cer zieht Benz eine von ihm ausgearbeitete kolorimetrische Methode vor (Ztschr. angew. Chem. 1132, 1902).

Titration des Cers mit Kaliumpermanganat. Cerosalzlösungen werden in anfänglich neutraler oder saurer Lösung durch Kaliumpermanganat nur langsam oxydiert, schnell und vollständig bei Gegenwart einer Base, d. h. im stets neutral gehaltenen oder alkalischen Medium (siehe unter Abscheidung des Cers). Zur Neutralisation eignen sich am besten Zusätze von Zinkoxyd, Magnesia oder Calciumcarbonat. Der Oxydationsprozeß vollzieht sich dann im Sinne der Gleichung:

$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2,$$

d. h. es wird CeO_2 und MnO_2 gefällt, bis dauernde Rotfärbung den Endpunkt der Reaktion anzeigt. Verfährt man aber derart, daß man die Lösung von Kaliumpermanganat zu der mit dem Neutralisationsmittel aufgeschlemmten Cerlösung gibt, so entspricht der Verbrauch an Kaliumpermanganat nicht obiger Gleichung, weil ein Teil des zunächst ausgefällten Cerohydroxyds durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, ehe die Wirkung des Permanganats zur Geltung kommen kann. Droßbach[585, 623]) und Böhm[630]) empfehlen das Kaliumpermanganat gegen eine Cerlösung von bekanntem Gehalte einzustellen. Hierdurch wird aber die genannte Fehlerquelle tatsächlich nicht eliminiert. Man verfährt deshalb zweckmäßig derart, daß man die Cerlösung zu der Permanganatlösung, in welcher Magnesia oder Zinkoxyd*) aufgeschlemmt ist, unter starkem Umschütteln in der Kälte bis zur Entfärbung zugibt. Man kann dann den Cergehalt der Lösung aus dem Verbrauche an $KMnO_4$ genau nach der angegebenen Gleichung berechnen. Wendet man statt Magnesia oder Zinkoxyd Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat an, so fallen die Resultate etwas zu niedrig aus. Bei Gegenwart der anderen Ceriterden geben die Bestimmungen stets einen etwas zu hohen Wert. (R. J. Meyer und Schweitzer. Unveröffentlicht.)

Vorschriften zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Cers bei Gegenwart der anderen Ceriterden und Yttererden sowie bei Gegenwart des Thoriums siehe bei Wyrouboff und Verneuil.[450, 477])

Spektrum des Cers. Das Funkenspektrum des Cers ist von Bunsen, Thalén, Brauner und Kölle im sichtbaren Teile, von Lohse im Intervall von 4000 bis 4700 AE, von Exner und Haschek im ultravioletten Teile durchmessen worden. Das Bogenspektrum von etwa 3200 bis 4600 AE (siehe bei Exner und Haschek). Das Cerspektrum ist außerordentlich linienreich. Das dem Cer am hartnäckigsten anhaftende Element ist das Lanthan, das spektrographisch selbst in rigoros gereinigten Cerpräparaten spurenweise meist nachweisbar ist.

---

*) Das Zinkoxyd muß stark geglüht sein.

Die Scheidung und Reindarstellung von Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium.

Bei der Scheidung der Glieder der Ceriterdengruppe erweisen sich im allgemeinen die Kristallisationsmethoden wirksamer als die basischen Methoden; es zeigt sich dies insbesondere darin, daß man durch Anwendung der letzteren zwar Lanthan von Didym und Didym von Lanthan mehr oder weniger vollständig trennen kann, daß aber eine Spaltung des Didyms in seine beiden Bestandteile auf diesem Wege nicht möglich ist. Hierdurch ist das Anwendungsgebiet der beiden Gruppen von Methoden gegeben. Handelt es sich um eine vollständige Scheidung des Gemisches der Erden, so wird man zur Rohtrennung stets das Verfahren der fraktionierten Kristallisation anwenden müssen, und zwar kommt für diesen Zweck in erster Linie die von Mendelejeff und von Auer von Welsbach begründete Methode des Umkristallisierens der Doppelnitrate oder eine ihrer Modifikationen in Betracht. Zur Reindarstellung der so gewonnenen Endfraktionen können häufig mit Erfolg basische Verfahren herangezogen werden. Ebenso leisten dieselben gute Dienste, wenn es sich nicht um die Spaltung des Didyms, sondern nur um die Darstellung von reinem Lanthan oder von lanthanfreiem Didym handelt. Es kommt auch hierin die Tatsache zum Ausdruck, daß bei den Ceriterden die Basizitätsunterschiede in geringerem Maße ausgeprägt sind, als bei den Yttererden. Infolgedessen kommen die „basischen" Methoden in erster Linie bei der Scheidung der letzteren in Betracht, während sie für die Trennung der Ceriterden von geringerer Bedeutung sind. Das Cer wird man bei der Anwendung basischer Methoden von vornherein vollständig entfernen; dagegen spielt dasselbe bei der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate eine die Trennung begünstigende Rolle, so daß seine vollständige Abscheidung in diesem Falle sogar nachteilig ist. Ob eine vorhergehende Zerlegung des Materials in die zwei Hauptgruppen: Cerit- und Yttererden, etwa durch Natriumsulfat, zweckmäßig ist, hängt ebenfalls von der für die Trennung der Ceriterden gewählten Methode, andererseits aber auch von der Zusammensetzung des Materials ab. Bei Anwendung basischer Verfahren wird es im allgemeinen vorteilhaft sein, die Yttererden in ihrer Gesamtheit von vornherein zu entfernen; diese Operation wird sich aber überhaupt stets dann empfehlen, wenn Yttererden in einigermaßen beträchtlicher Menge zugegen sind. Bei der Verarbeitung eines Materials jedoch, das überwiegend Ceriterden enthält, wie Monazitsand oder Cerit, wird man eine solche Gruppentrennung nicht vornehmen, falls man die fraktionierte Kristallisation der Doppel-

nitrate ausführt. Bei der Durchführung dieses Verfahrens konzentrieren sich die Terbin- und Yttererden ohnehin in den letzten, leichtest löslichen Fraktionen; ihre definitive Abscheidung aus den ihnen benachbarten Samarium- und Neodymfraktionen geschieht am besten am Schlusse der Fraktionierung, oder wenn sie sich in deren Verlaufe als notwendig erweist. (Siehe weiter unten.)

1. Lanthan, Praseodym, Neodym (Didym).

a) Basische Methoden. Fraktionierte Fällung mit Ammoniak, Natronlauge, Magnesia. Für die Rohtrennung der Ceriterden hat die fraktionierte Fällung mit Alkalien nur noch geringe praktische Bedeutung, obwohl sie in früheren Zeiten vielfach, insbesondere zur Scheidung von Lanthan und Didym, Verwendung gefunden hat. Da die Hauptbedingung für eine erfolgreiche Spaltung der Erdgemische auf diesem Wege die Anwendung sehr verdünnter Lösungen bildet, so lassen sich größere Mengen von Material nur schwer verarbeiten; hierzu kommt noch, daß die fein verteilten Hydroxyde, die unter dauernder starker Bewegung der Flüssigkeit gefällt werden müssen, sich schlecht absetzen und sich schwierig auswaschen und filtrieren lassen. Die Methode eignet sich dagegen in manchen Fällen zur definitiven Reinigung von auf andere Weise fraktionierten Produkten. Bei der Fraktionierung eines Didym-Lanthangemisches mit Ammoniak oder Natronlauge fällt das Didym vor dem Lanthan aus. Das Verfahren ist von Marignac[58]), Hermann[81]), Erk[106]), Cleve[125, 226, 227, 231, 232]), Brauner,[224, 225, 238]), Frerichs und Smith[152]) u. a. zur Darstellung von Didym und Lanthan benutzt worden. Nach Droßbach ist es vorteilhafter, Natronlauge statt Ammoniak zu benutzen, weil Ammoniumsalze durch die Hydroxyde des Didyms und Lanthans zersetzt werden und so ein Gleichgewichtszustand bei der Fällung eintritt. Fraktioniert man so lange, bis das Didymspektrum verschwunden ist und behandelt man dann den Hydroxydniederschlag mit roher Didymlauge, so kann man ihn fast vollständig frei von Lanthan erhalten (Droßbach[412]). Es entspricht dieses Verfahren annähernd einem Vorschlage von Hermann[81]), nach dem die Lösung zur Hälfte gefällt und der Niederschlag dann mit dem nicht gefällten Teile der Lösung digeriert werden soll. Diese Art der Ausführung ist von dem sogenannten „Oxydverfahren" prinzipiell nicht verschieden.

Durch Eintragen von Magnesia in die siedende Lösung bis zum Verschwinden des Di-Spektrums konnten Muthmann und Rölig Didym und Lanthan trennen.[455]) Dieselbe Methode empfehlen Meyer und Marckwald.[519]) Man kann auf diese Weise, wenn auch mit starken Verlusten, schnell reines Lanthan herstellen, jedoch kaum lanthanfreies Didym.

Das „Oxydverfahren". Dieses zuerst von Hermann[81]) zur Trennung von Lanthan und Didym angegebene, dann von Auer von Welsbach ausgearbeitete Verfahren kann den verschiedensten Zwecken dienen; es läßt sich sowohl zur Abscheidung des Cers (s. dieses), als auch zur Trennung von Didym und Lanthan, ferner zur Trennung der Cerit — von den Yttererden besonders aber zur Scheidung der Yttererden mit Erfolg verwenden. Die Methode unterscheidet sich prinzipiell nicht von den Methoden, die auf der Fällung mit Alkalkien, Magnesia etc. beruhen; nur wird hier zur Fällung das Oxydgemisch der Erden selbst verwendet. Es fällt also die positivere Erde die negativere aus, wodurch eine feinere Differenzierung der Fraktionen nach ihrer relativen Basizität erreicht wird.

Bei solchen Fällungen bilden sich nicht die Hydroxyde, sondern basische Salze und zwar kann die hydrolytische Zersetzung je nach dem Grade der Basizität der zu trennenden Erden und je nach der Intensität der Einwirkung zu „einfach" basischen oder zu „überbasischen" Salzen führen, die sich durch den Grad ihrer Löslichkeit voneinander unterscheiden. Die Art der Ausführung des Verfahrens wird hiernach von Fall zu Fall zu modifizieren sein. Besonders ausgeprägt sind diese Unterschiede bei den Yttererden, bei deren Scheidung das Oxydverfahren von größerer Bedeutung ist, als bei der der Ceriterden. Zur Trennung von Didym und Lanthan — siehe Auer von Welsbach[239, 248]) und Schottländer[355]) — werden 100g der scharf geglühten Oxyde mit 100 g Wasser zum Brei verrieben und 800 ccm einer neutralen Nitratlösung, die in diesem Volumen ebenfalls 100 g desselben Oxydgemisches enthält und frei von Ammoniumsalzen sein muß, zugefügt. Es tritt nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung Reaktion ein. Die Mischung wird dann unter ständigem Umrühren und Zerreiben einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann 12 Stunden sich selbst überlassen und das Volum auf 1400 ccm aufgefüllt. Nach vollständiger Klärung wird die über dem Niederschlage stehende Lösung abgegossen und ersterer nochmals mit 800 ccm Wasser behandelt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und beide Lösungen werden dann in derselben Weise getrennt weiter fraktioniert, indem man immer einen Teil derselben mit Oxalsäure fällt, die Oxalate verglüht und die Oxyde mit dem anderen Teile in Reaktion bringt. Hierbei ist zu beachten, daß man nach der Lanthanseite zu den Betrag der fällenden Oxyde von Fraktion zu Fraktion verringert, nach der Didymseite zu denselben erhöht.

Scheidung durch Auskochen der Oxyde mit Ammoniumsalzen. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß die stärker basischen Oxyde aus Lösungen von Ammonsalzen Ammoniak frei machen und in Lösung gehen, während die schwächer basischen in Form basischer Salze ungelöst bleiben. Ältere Versuche zur Trennung von Cer, Didym und Lanthan auf dieser Grundlage siehe bei Rammelsberg (Pogg. Ann. 107, 631); Berlin, Diss. Göttingen 1864). Versuche zur Trennung von Didym und Lanthan mit Ammoniumnitrat siehe Brauner.[224, 225]) v. Schéele[458]) entfernte durch Auskochen des Praseodymoxyds mit Ammoniumchlorid das Lanthan aus ersterem; schließlich übertrug Droßbach[585]) das Verfahren, welches ihm bei der Scheidung der farblosen Yttererden von den Erbinerden gute Dienste geleistet hatte, auf die Trennung der Ceriterden. Aus rohem Didym konnten mit Chlorammonium Lanthan und darauf praseodymreiche Anteile extrahiert werden; ebenso gelang es ihm, Samarium und Neodym wenigstens annähernd auf diese Weise voneinander zu trennen.

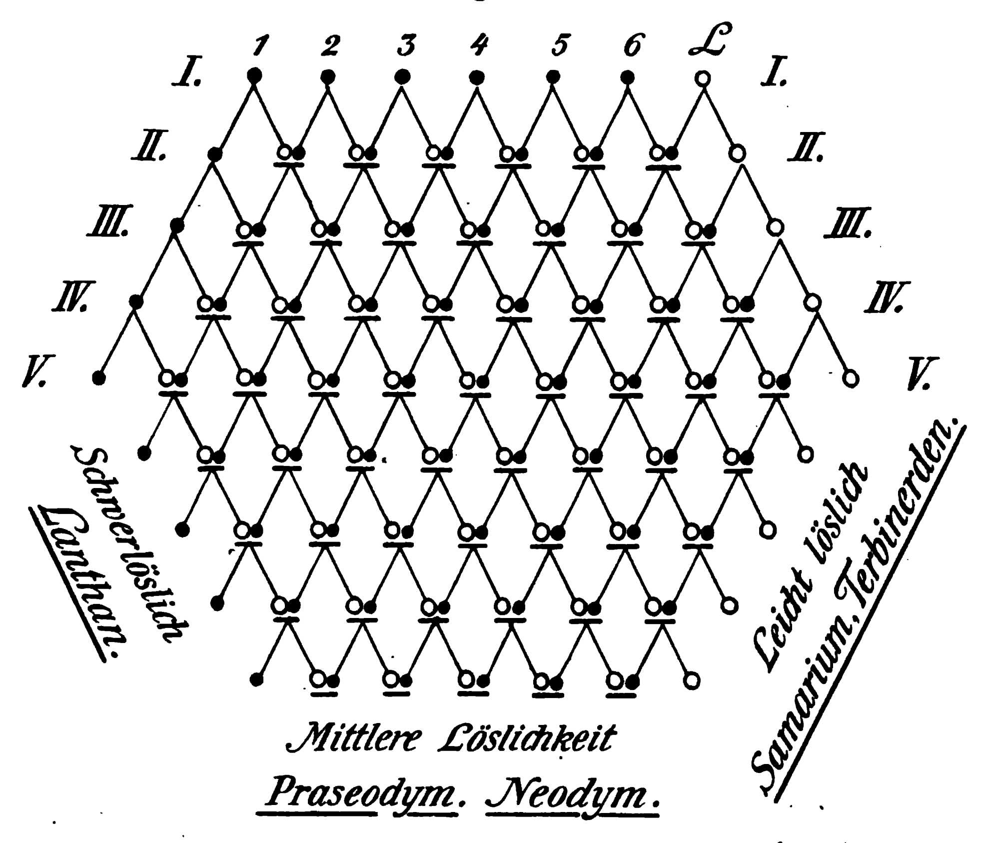
Scheidung der Ceriterden durch trockenes Erhitzen der Salze. Nitratzersetzung. Eine Trennung der Erden durch fraktionierte Sublimation der Chloride im Salzsäurestrom versuchte Petterson[373]); Unterschiede in der Flüchtigkeit machen sich hierbei wohl bemerkbar, doch scheint eine erfolgreiche Scheidung auf diesem Wege infolge der hohen Verdampfungstemperatur und der relativ geringen Tensionsdifferenzen nicht durchführbar zu sein. (Vgl. auch Nernst und Riesenfeld.[632])) Beim trockenen Erhitzen der wasserfreien Chloride auf Rotglut zeigen sich Basizitätsunterschiede insofern, als die Chloride der basischeren Erden annähernd unzersetzt bleiben, während die der weniger basischen in Oxychloride übergehen. Dieses Verhalten ist von Marignac[58]) zur Darstellung von Didym, ebenso von

Cleve[226]) und von Brauner[225]) benutzt worden. Frerichs[124]) erhitzte die Oxyde von Lanthan und Didym im Chlorstrome; aus dem Gemisch der Oxychloride läßt sich das des Lanthans mit Wasser herauslösen. —

Die fraktionierte Zersetzung der Nitrate nach Maßgabe ihrer relativen Basizität durch Erhitzen ist in zwei verschiedenen Ausführungsformen angewandt worden. Erniedrigt man den Schmelzpunkt durch Mischen der Nitrate mit Alkalinitraten soweit wie möglich — etwa auf 320—350° —, so scheidet sich vorwiegend das negativste Oxyd der ganzen Reihe, nämlich das Cerdioxyd ab, während die Nitrate der anderen Erden nur geringe Zersetzung erleiden. (Methode von Debray, siehe unter „Abscheidung des Cers".) Bei erhöhter Schmelztemperatur — 400 bis 420° — läßt sich durch fraktionierte Schmelzung mit Kaliumnitrat auch das Didym vom Lanthan vollständig trennen (Schützenberger[387])). Urbain hält das Verfahren besonders zur Darstellung von Lanthan aus didymhaltigem Materiale für brauchbar[502]), obwohl auf diesem Wege das Lanthan nicht völlig rein erhalten wird. — Umfassendere Anwendbarkeit hat das ursprünglich von Berlin[76]) angegebene Verfahren der fraktionierten Zersetzung ohne Zusätze, d. h. bei höheren Temperaturen, das sogenannte „Abtreiben der Nitrate". Ihre hauptsächlichste Bedeutung gewinnt diese Methode jedoch, wie alle basischen Methoden, für die Scheidung der Yttererden, sie wird deshalb bei deren Besprechung ausführlicher behandelt. Die Trennung von Lanthan und Didym durch Erhitzen der Nitrate auf 400—500° haben zuerst Damour und Sainte-Claire Déville[92]) durchgeführt. Den Übelstand, daß die Nitrate beim Erhitzen in einer Schale sich bereits zum Teil zersetzen, ehe die Nitratmasse vollständig geschmolzen ist, wodurch Überhitzungen unvermeidlich werden, hat Bettendorf[342]) dadurch umgangen, daß er die Schmelzung im doppelten Tiegel vornimmt, so daß zwischen dem Zersetzungsgefäß und dem äußeren Tiegel sich ein Luftraum befindet. Die Nitrate schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit und scheiden dann an der Oberfläche kleine Kriställchen von basischem Nitrat ab. In diesem Stadium gießt man die Schmelze aus und löst sie nach dem Erkalten in der zehnfachen Menge Wasser. Beim Kochen scheidet sich basisches Nitrat in dichten, schweren, leicht filtrierbaren Flocken ab. Diese Operation wird mit dem Rückstande des eingedampften Filtrats und ebenso mit den Abscheidungen wiederholt, usw. Die basischen Nitrate enthalten schließlich hauptsächlich Didym, Samarium und eventuell Terbin- und Yttererden. Eine völlige Reindarstellung des Lanthans aus den gelösten Anteilen scheint auf diesem Wege kaum möglich zu sein.

b) Kristallisationsmethoden. Fraktionierte Kristallisation der Ammonium- und Natriumdoppelnitrate. Auf diese Methode, die heute das wichtigste Verfahren zur Trennung der Ceriterden bildet, hat zuerst 1873 Mendelejeff[117]) hingewiesen. Ausgearbeitet wurde sie 1885 von Auer von Welsbach.[259]) Ihm gelang es mit ihrer erschöpfenden Anwendung auf das aus Cerit gewonnene Erdgemenge Lanthan verhältnismäßig leicht von Didym zu trennen und die Spaltbarkeit desselben durch Isolierung des Praseodyms und Neodyms definitiv zu beweisen. Bei dieser Fraktionierung scheiden sich die drei Elemente in folgender Reihenfolge ab: Als am schwersten lösliches Doppelnitrat das des Lanthans, ihm folgt das des Praseodyms, dann das Neodym. In den am leichtest löslichen Fraktionen und Laugen befindet sich das Samarium, die Terbin- und die Yttererden. Die Ammoniumdoppelnitrate der Ceriterden kristallisieren in derben, monosymme-

trischen Tafeln und haben unter den Bedingungen, die bei der Fraktionierung eingehalten werden, die Zusammensetzung: $R(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 4\,H_2O$. Die Ausführung des Verfahrens ist ungefähr folgende[1]): Die wässrige Lösung der Nitrate wird mit der berechneten Menge Ammoniumnitrat versetzt und mit Salpetersäure — ungefähr $^1/_{10}$ des Gewichts der Nitrate — angesäuert. Man dampft bis zur Bildung einer Kristallhaut ein, die man durch Zugabe von etwas Wasser wieder löst und läßt 24 Stunden, bei späteren Kristallisationen 6—12 Stunden, stehen; darnach wird die Mutterlauge von den Kristallen abgegossen, letztere werden abgepreßt und mit etwas konz. Salpetersäure gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Dieses wird 6 bis 8 mal durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht, so daß man als erste Fraktionsserie (I) 6 bis 8 Fraktionen und eine Endlauge gewinnt. Zur Bildung der zweiten Serie wird Fraktion I, 1. aus Wasser umkristallisiert und die Lauge der so erhaltenen Fraktion II, 1. zum Umkristallisieren der Fraktion I, 2, die der sogewonnenen Fraktion II, 2 zum Umkristallisieren von I, 3 usw. benutzt. Das übliche Fraktionierschema ist ungefähr folgendes, wenn ● die Kristalle und ○ die Laugen bedeutet:



Dieses Schema gibt nur die ersten 5 Serien und die Schlußserien bis zur Zusammenlegung der gleichwertigen Fraktionen zu Unterfraktionen wieder.

1) Die Originalvorschrift von Auer v. Welsbach ist hier stark gekürzt wiedergegeben.

Das unterstrichene Paar: Fraktion — Mutterlauge wird jedesmal vereinigt. Die Endlaugen der Serien sammelt man gewöhnlich an, vereinigt mehrere derselben und dampft sie dann zusammen zur Bildung einer neuen Fraktion nach Durchfraktionierung einiger Reihen ein. Zur schnelleren Aufarbeitung schiebt Auer v. Welsbach zwischen je 2 Serien eine Zwischenreihe ein, bei der von der Mitte aus nach beiden Seiten fraktioniert wird. Die so erhaltenen Unterfraktionen werden mit den entsprechenden Fraktionen der vorhergehenden Hauptserie vereinigt. Die fortschreitende Trennung gibt sich äußerlich dadurch kund, daß die schwerst löslichen Fraktionen die rosa Didymfärbung immer mehr verlieren und schließlich infolge ihres überwiegenden Gehalts an Lanthansalz farblos werden, während sich in den leichtest löslichen Fraktionen die violettrote Färbung des Neodymsalzes immer mehr vertieft, bis dieselbe schließlich durch Anreicherung an Samarium und Yttererden wieder abblaßt. Die mittleren Fraktionen werden zum Teil infolge Kompensierung der komplementären Färbungen des Praseodyms und Neodyms vorübergehend ebenfalls fast farblos; später tritt dann nach der Lanthanseite zu die gelblichgrüne Färbung des Praseodyms auf.*) Von dem Zeitpunkte an, bei dem völlig farblose Lanthanfraktionen erhalten werden, beginnt man mit der Entfernung derselben aus dem Fraktionsgange. Im weiteren Verlaufe treten nach dieser Seite zu noch grünlich gefärbte Fraktionen auf, deren Färbung sich immer mehr vertieft und die in ihrer Gesamtheit das Praseodymmaterial bilden. Das Absorptionsspektrum des Praseodyms, charakterisiert durch 3 intensive Absorptionsgebiete im Blau und Violett, wird in ihnen intensiver in dem Maße, als das Lanthan ausgeschieden wird, das des Neodyms, charakterisiert durch die starken Absorptionen im Gelb und Grün, soll in ihnen nur schwach auftreten. — Nach der anderen Seite zu wird mit dem Fortschreiten der Trennung die Kristallisation der leichtest löslichen Anteile immer schwieriger. Die nicht mehr kristallisierenden Mutterlaugen enthalten Samarium, die Terbin- und Yttererden stark angereichert. Infolge dieser Beimengungen kristallisieren schließlich auch die Neodymfraktionen schlecht, sind in Salpetersäure sehr leicht löslich und können nicht mehr ausgewaschen werden. In diesem Stadium entfernt Auer v. Welsbach zunächst die Yttererden mittels des Oxydverfahrens (s. dieses) und führt die auf Neodym zu verarbeitenden Fraktionen in die Natriumdoppelnitrate über, die aus Salpetersäure gut kristallisieren. Durch weitere Fraktionierung der letzteren gelangt man zu Neodymfraktionen, die nur noch etwas Praseodym als Verunreinigung enthalten; um dieses zu entfernen, wurde unter Zusatz von Lanthan weiter fraktioniert. Hierbei folgt, wie stets, das Praseodym dem Lanthan in die schwerer löslichen Anteile. —

*) Stark didymhaltige Lösungen der seltenen Erden sind in schwächerer Konzentration rein rosa gefärbt, wenn in ihnen das Neodym dem Praseodym gegenüber stark vorherrscht, wie es in den Ausgangsmaterialien stets der Fall ist. Praseodymreichere Lösungen sind schmutzigrosa bis bräunlich gefärbt. Muthmann und Stützel[476]) wollen durch quantitativ-spektralanalytische Bestimmung festgestellt haben, daß das Verhältnis von Nd : Pr im Cerit und im Orthit konstant und zwar = 2 : 1 ist; abgesehen von der Unsicherheit der Methode (siehe im Kapitel: Spektralanalytische Prüfung) variiert tatsächlich der relative Betrag der beiden Didymkomponenten bei den verschiedenen Vorkommen in ziemlich weiten Grenzen; z. B. ist der Gehalt der Monazitsande sowie der des Gadolinits an Praseodym wohl stets weit geringer als dem obigen Verhältnisse entspricht.

Bis zu welchem Grade eine Reindarstellung von Lanthan, Praseodym und Neodym nach dem hier angedeuteten Verfahren gelingt, hängt in erster Linie von der Menge des in Arbeit genommenen Ausgangsmateriales ab. Auer v. Welsbach verarbeitete bei seinen ersten Versuchen nur 2,5 kg der gemischten Nitrate, eine Menge, die zur völligen Reindarstellung der Didymkomponenten sicher unzureichend ist, da das Material im Verlaufe der überaus großen Anzahl von Fraktionierungen stark zusammenschmilzt. Bei einer späteren Wiederholung der Reindarstellung von Praseodym und Neodym hat Auer v. Welsbach außerordentlich große Mengen der Doppelnitrate in fabrikatorischem Betriebe verarbeitet.*)[621]) Hierbei wurden dieselben nicht aus saurer, sondern aus neutraler wässriger Lösung kristallisiert, wodurch zwar die Anzahl der Fraktionierungen erhöht, aber das im Großbetriebe unbequeme Arbeiten mit salpetersauren Lösungen vermieden wird.

Modifikationen der Methode von Auer v. Welsbach. Die Rolle des Cers bei der Fraktionierung. Die leichte Abscheidbarkeit des Cers legt es nahe, dieses Element von vornherein aus dem Gemische zu entfernen, ehe man die Fraktionierung beginnt. Es ist jedoch durch neuere Beobachtungen erwiesen, daß bei Gegenwart des Cers gewisse Trennungen erleichtert und beschleunigt werden, indem es sich bei der fraktionierten Kristallisation zwischen zwei schwer voneinander trennbare Bestandteile einschiebt. Die Rolle des Cers ist also in solchen Fällen analog der des Lanthans bei der Abscheidung des Praseodyms aus neodymreichen Fraktionen. (S. oben) v. Schéele[468]) setzt deshalb, nachdem der größte Teil des Lanthans entfernt ist, den neodymhaltigen Fraktionen reines Ceroammoniumnitrat zu, wodurch eine leichtere und ergiebigere Scheidung des Praseodyms erzielt wird. Läßt man das Cer von vornherein im Gemische, so folgt es bei der Fraktionierung der Doppelnitrate seiner Hauptmenge nach dem Lanthan, da die Löslichkeit des Ceroammoniumnitrats zwischen der des Lanthans und des Praseodymsalzes liegt. —

Dennis und Chamot[424]) weichen insofern von der Arbeitsweise von Auer v. Welsbach ab, als sie es im Interesse einer schnellen Scheidung für vorteilhafter halten, das Eindampfen der Lösungen nicht bis zur Ausscheidung von Kristallen fortzusetzen, sondern die Kristallisation durch Verdunsten an der Luft zu bewirken; im übrigen wählen sie als Lösungsmittel für jede Fraktion verdünnte Salpetersäure (1 : 4), lassen alle Mutterlaugen für sich weiter kristallisieren und vereinigen Fraktionen von ungefähr gleicher Färbung und gleichem spektroskopischem Befunde.

Die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate. Die oben in ihren Grundzügen wiedergegebene Methode von Auer v. Welsbach kann bei Verarbeitung sehr großer Mengen von Ausgangsmaterial zur Reindarstellung von Lanthan, Praseodym und Neodym dienen; stehen geringere Mengen zur Verfügung, so ist die Reindarstellung der Didymkomponenten sehr schwierig. Demarçay hat zuerst gezeigt, daß zur Abscheidung und Reindarstellung dieser letzteren Erden sich die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate $2\,R(NO_3)_3 \cdot 3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$ in konzentrierter Salpetersäure besonders gut eignet.[496, 497]) Droßbach[585])

*) Die in Arbeit genommene Menge wird nicht angegeben; jedoch lassen die mitgeteilten Ausbeuten erkennen, daß mehrere Hundert Kilogramme der Nitrate verarbeitet wurden.

fand dann, daß die Trennung des Lanthans, Praseodyms, Neodyms und Samariums mittels der Magnesiumdoppelnitrate in neutraler oder besser noch in schwach basischer Lösung bedeutend schneller bewirkt wird, als durch die Auersche Methode in ihrer ursprünglichen Form. Droßbachs Verfahren darf heute als das vollkommenste bezeichnet werden, wenn es sich um die Reindarstellung der Glieder der Ceriterden in größerem Maßstabe handelt. Es rechtfertigt sich daher, wenn in folgendem seine Ausführung nach den Mitteilungen von Droßbach (l. c.) und den spezielleren Angaben von Muthmann und Weiß[656]) etwas eingehender dargestellt wird.

Nach Droßbach ist es zunächst vorteilhaft, das gesamte Material in zwei Hauptanteile zu scheiden, indem man die Carbonate in 50proz. Lösung von Kaliumcarbonat auflöst und durch Zusatz von verdünnter Kaliumcarbonatlösung einen Teil der Erden wieder ausfällt; es erfolgt so eine Scheidung in dem Sinne, daß im Niederschlage Lanthan und Praseodym, im Filtrate Neodym, Samarium und die Yttererden angereichert sind. Zur Fraktionierung wird eine bestimmte Quantität Salpetersäure mit den Oxyden gesättigt, zur Lösung eine gleiche Quantität Salpetersäure zugegeben und so viel Magnesia alba, als sich auflöst. Die Flüssigkeit soll dann gegen Congopapier deutlich alkalisch reagieren. Die konzentrierte Lösung wird dann stark mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Die überschüssig gelöste Magnesia fällt hierbei Verunreinigungen wie Eisen, Mangan, Aluminium, Kieselsäure, Phosphorsäure etc. aus. Das Filtrat wird eingedampft, bis ein am Glasstabe herausgenommener Tropfen an jenem haften bleibt und nach dem Erkalten kristallisiert, ohne vollständig zu erstarren. Die zuerst an der Oberfläche der Lösung sich bildende Kristallhaut wird durch Aufspritzen von Wasser wieder aufgelöst. Die Doppelnitrate kristallisieren dann bei Zimmertemperatur in großen Tafeln am Boden der Schale aus. Man hat dann als Serie I eine Kristallfraktion und eine Lauge; erstere wird in siedendem Wasser gelöst, letztere zur Kristallisation eingedampft. Die Fraktionierung erfolgt dann nach demselben Prinzip, das Auer von Welsbach befolgte (s. oben), indem jede Fraktion aus der Mutterlauge der nächsten etwas schwerer löslichen Fraktion umkristallisiert wird. Hierbei vermehrt sich die Anzahl der Fraktionen in jeder Reihe um eine, bis man mit der Ausscheidung der nach beiden Seiten extremen Fraktionen beginnt.*) Im Interesse einer systematisch fortschreitenden Trennung ist es von besonderer Wichtigkeit, daß bei jeder Kristallisation ungefähr ebensoviel auskristallisiert wie gelöst bleibt. Bei lange fortgesetztem Fraktionieren erhält man als schwerst lösliche Anteile farblose Fraktionen, die alles Lanthan, außerdem Cer und etwa Praseodym enthalten; vereinigt bilden sie die „Lanthanfraktion". Die leichtest löslichen Anteile, die im ersten Stadium durch angereichertes Neodym himbeerrot gefärbt sind, werden im weiteren Verlaufe der Fraktionierung orangefarben; ihr Absorptionsspektrum zeigt die charakteristischen Banden des Samarium im Violett: λ 402 und λ

*) Es ist vielleicht noch vorteilhafter — wie auch Droßbach vorschreibt — das gesamte Ausgangsmaterial gleich von vornherein in eine erste Serie von etwa 6 Fraktionen zu zerlegen, indem man dasselbe, wenn die Kristallisation begonnen hat, ohne weiter einzudampfen, bei sukzessive erniedrigten Temperaturen kristallisieren läßt. Diese Art der Fraktionierung nach der Temperatur ist wirksamer, als wenn man den ganzen Prozeß ungefähr isotherm durchführt. Leider fehlt es noch fast durchweg an exakten Löslichkeitsbestimmungen der Doppelnitrate, die diesen Trennungen eine sicherere Grundlage geben würden.

417 und schließlich auch die Linie im Grün λ 559. (Samariumfraktion.) Die mittleren Fraktionen lassen sich schließlich zu 3 Unterfraktionen aufarbeiten. Die am schwersten löslichen Anteile, die intensiv grün gefärbt sind, enthalten viel Praseodym, wenig Lanthan, Cer und Neodym (Praseodymfraktion), es folgt dann ein vorwiegend Praseodym und Neodym enthaltendes Gemenge (Praseodym-Neodym-Fraktion) und schließlich die Fraktionsgruppe mit vorwiegend Neodym, wenig Praseodym und etwas Samarium (Neodymfraktion). Diese 5 „Unterfraktionen" werden nun, jede für sich, weiter verarbeitet. Aus der Lanthan- und der Praseodymfraktion wird zunächst das Cer — am besten mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung*) — entfernt. Durch Fortsetzung der Fraktionierung kann man dann aus den schwerst löslichen Anteilen verhältnismäßig leicht reines Lanthansalz gewinnen, dessen konzentrierte Lösung keine Spur einer Absorption mehr zeigen soll. Ebenso gewinnt man aus der Praseodymfraktion durch Herausfraktionieren der schwer löslichen (Lanthan) und der leicht löslichen Anteile (Neodym) ein sehr reines Praseodym.**) Die Neodymfraktion, die den Hauptanteil des ganzen Materials bildet, wird von den leichtest löslichen Fraktionen so lange befreit, bis keine Samariumlinien mehr zu erkennen sind, von den schwerst löslichen bis zum Verschwinden der Praseodymlinien. Das Oxyd des so erhaltenen Neodyms hat eine rein blaugraue Färbung.***) Die Frage, ob ein Neodympräparat ganz frei von Samarium ist, kann mit Sicherheit nach dem Spektrogramme des ultravioletten Teiles des Absorptionsspektrums entschieden werden, da die sichtbaren Samariumlinien in verdünnter Lösung neben den Neodymbanden kaum zu erkennen sind. — Muthmann und Weiß verarbeiteten auf diese Weise 20 kg Oxyde, die arm an Cer waren. — Ähnliche Angaben über den Gang der Trennung mittels der Magnesiumdoppelnitrate machen Feit und Przibylla.[658]) Besonders bemerkenswert ist nach ihren Erfahrungen der die Fraktionierung stark beschleunigende Einfluß des Cers, welches auch bei diesem Verfahren das Lanthan vom Praseodym, das Praseodym vom Neodym hinwegdrängt. Man setzt deshalb nach Angabe der genannten Autoren von Zeit zu Zeit den löslicheren Fraktionen etwas reines Ceromagnesiumnitrat zu. Hiernach ist es direkt unvorteilhaft, aus dem Gemische der Erden das Cer von vornherein vollständig zu entfernen; doch wird man es, zum Teil wenigstens, abscheiden müssen, wenn es im Ausgangsmaterial stark vorherrscht. —

Lacombe[662]) fraktioniert die Ceriterden, insbesondere Praseodym, Neodym und Samarium in Form der Mangandoppelnitrate aus stark salpetersaurer Lösung. Die Methode soll den Vorzug besitzen die Mittelfraktionen auf eine sehr geringe Anzahl einzuschränken und vor Allem eine sehr schnelle und vollständige Abtrennng des Samariums vom Neodym zu bewirken.

Die fraktionierte Fällung der Chromate. Versuche zur Verwendung der schwer löslichen Chromate für die Trennung der seltenen Erden sind zuerst von Krüß und Loose[365]) ausgeführt worden. Neuerdings ist die Methode von Muthmann und Böhm[492]) und von Böhm[498, 563, 591]) systematisch ausgearbeitet worden. Sie scheint für die Scheidung der Ytter-

*) Über die Ausführung der Cerabscheidung nach diesem Verfahren siehe unter „Abscheidung des Cers" und bei Muthmann und Weiß.[636])

**) Muthmann und Weiß geben an, daß ihr auf diese Weise dargestelltes Praseodymoxyd im Maximum 1 Proz. Verunreinigungen enthalten habe.

***) Das so erhaltene Neodym ist nach Muthmann und Weiß fast rein.

erden — insbesondere für die Darstellung reinen Yttriums — von größerer Bedeutung zu sein, als für die der Ceriterden. Behandelt man rohe Ceritoxyde mit der zur Bildung der Dichromate erforderlichen Menge Chromsäure, so bleibt ein orange gefärbtes basisches Dichromat des Cers zurück. Die Lösung der Dichromate wird dann zweckmäßig in der Weise fraktioniert, daß sie, stark verdünnt, unter Einleiten eines Dampfstromes zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von gelbem Kaliumchromat versetzt wird. Es scheiden sich hierbei die neutralen Chromate $R_2(CrO_4)_3 \cdot n H_2O$ ab und zwar in der Reihenfolge La, Pr, Nd, Sm, also in derselben Ordnung wie bei der Fraktionierung der Doppelnitrate. Zur Reindarstellung der Erden nach der Chromatmethode scheint eine Kombination derselben mit dem Doppelnitratverfahren erforderlich zu sein; es ist daher kaum anzunehmen, daß ihre Anwendung auf die Trennung der Ceriterden Vorteile vor jenem bietet.

Die Fraktionierung der Oxalate. Diese Methode ist bereits von Mosander[45]) zur Trennung der Erden angewendet worden; sie gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in verdünnten Säuren, die bei den Ceriterden ungefähr parallel ihrer Basizität zu steigen scheint. (Siehe „Oxalate" im Kapitel: Allgemeine chemische Charakteristik.) Brauner[449]) v. Schéele.[468]) Es liegen eine größere Reihe von Versuchen vor, um Didym von Lanthan mittels der Oxalatmethode zu trennen. Man verfährt am besten derart, daß man die verdünnte Lösung der Nitrate mit Salpetersäure ansäuert, erhitzt und so lange Oxalsäurelösung tropfenweise zufügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht.

Beim Erkalten scheidet sich eine Fraktion der Oxalate oder Oxalonitrate ab. Das Filtrat wird in derselben Weise weiter behandelt. Das Didym fällt so vor dem Lanthan aus. Vgl. z. B. Marignac[53]), Bunsen[132]), Zschiesche[105]), Brauner.[224]) Zur Rohscheidung von Lanthan und Didym wird man das Verfahren heute nicht mehr anwenden; wohl aber kann es zur Reindarstellung des Didyms, sowie zur Befreiung des Praseodyms von Lanthan, des Neodyms von Samarium und der Yttererden dienen. Nach v. Schéele[468]) lösen 100 Teile HNO_3 vom spez. Gew. 1,116 bei 15° 1,165 g $Pr_2(C_2O_4)_3$ und 2,691 g $La_2(C_2O_4)_3$. Zur definitiven Befreiung des nach Auer v. Welsbachs Verfahren dargestellten Praseodyms wird die wässrige Lösung des Nitrats mit Salpetersäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade erwärmt und mit konzentrierter Oxalsäurelösung gefällt. Das Lanthan bleibt im Filtrate. Vgl. auch R. J. Meyer.[672])

Die fraktionierte Kristallisation der Sulfate. Die „Sulfatmethode" ist das klassische Verfahren zur Scheidung von Lanthan und Didym. Sie beruht auf der Tatsache, daß das kristallisierte Lanthansulfat mit 9 Mol Kristallwasser sich bei einer Temperatur von 20—30° aus der in der Kälte übersättigten Lösung des Anhydrids fast vollständig ausscheidet, während die Sulfate des Neodyms und Praseodyms (mit 8 Mol Wasser) bei dieser Temperatur leichter löslich sind. Auf dieser Grundlage gelang es Mosander zuerst, das Didym in dem früher für einheitlich gehaltenen Didym-Lanthangemische zu entdecken. Die Sulfate werden durch Erhitzen entwässert und unter Rühren in die 5—6fache Menge Eiswasser eingetragen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung auf 30—35° erwärmt, wobei ein an Lanthan reiches Sulfat auskristallisiert usw. Die Methode ist in dieser Form vielfach benutzt worden, siehe Marignac[53]), Holzmann[65]), Czudnowicz[74]),

Bunsen.[132]) Frerichs[124]) fügt zu der Lösung der Nitrate so viel Schwefelsäure zu, daß nur ein Teil des Lanthans gebunden wird dann soll sich beim Eindampfen fast reines Lanthansulfat ausscheiden*); der Rückstand wird erhitzt, wobei sich das Nitrat zersetzt und unlöslich wird, worauf man das unzersetzte Sulfat mit Wasser extrahiert oder aus dem Gemisch von Nitrat und Sulfat die Nitrate mit Alkohol herauslöst (Frerichs und Smith[152])). Nach analogem Prinzip soll reines Didym erhalten werden, indem man mehr Schwefelsäure zusetzt, als zur Bildung des Lanthansulfats erforderlich ist und dann den alkoholischen Extrakt des Rückstandes auf Didym verarbeitet. — Herrmann löst zur Rohtrennung einfach aus dem Gemisch der kristallisierten Sulfate das Didymsulfat mit Wasser heraus.[81]) Muthmann und Rölig[455]) haben die große Löslichkeitsdifferenz zwischen Praseodym- und Neodymsulfat benutzt, um beide Didymkomponenten durch Umkristallisieren zu trennen. Nach 60 mal wiederholtem Umkristallisieren von 300 g Didymsulfat bei 30° erhielten sie fast reines Neodym. In 100 Teilen der gesättigten Lösungen sind nach Muthmann und Rölig enthalten:

	10°	30°	50°	70°
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	8,0	5,0	3,5	2,8
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	16,6	11,5	7,9	4,9

Die fraktionierte Kristallisation der Doppelcarbonate. Hiller (Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden. Inaugural-Diss. Berlin 1904) und R. J. Meyer[672]) fanden, daß die Löslichkeit der Kaliumdoppelcarbonate der Ceriterden in einer Lösung von Kaliumcarbonat bei den einzelnen Erden in weiten Grenzen variiert.

Die Doppelsalze sind nach dem Typus $K_2R_2(CO_3)_4 \cdot 12H_2O$ zusammengesetzt, wenn R = La, Ce, Pr oder Nd ist.

Die Reihenfolge der Löslichkeit ist dieselbe wie bei den Doppelnitraten; das Lanthansalz ist also das am schwersten, das Neodymsalz das am leichtesten lösliche. Die Methode führt überraschend schnell zur Reindarstellung des Lanthans.

Die Lösung der Chloride wird in eine 50 prozentige Lösung von Kaliumcarbonat unter Schütteln und Erwärmen eingetragen**); aus der filtrierten Lösung wird durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser eine erste Kristallfraktion abgeschieden, die abgesaugt und mit 25 prozentiger Kaliumcarbonatlösung gewaschen wird; dieselbe wird noch mehrere Male in gleicher Weise umkristallisiert; man erhält so reines Lanthandoppelcarbonat. Diese Methode dürfte zum Zwecke der Reindarstellung des Lanthans bei weitem am schnellsten zum Ziele führen. Besonders gut eignet sie sich auch zur Entfernung der letzten Didymreste aus Lanthanpräparaten des Handels. Auch zur Reindarstellung des Praseodyms läßt sie sich vorteilhaft verwenden. Zu diesem Zwecke werden 30 g des Oxyds (Superoxyds) in Chlorid verwandelt, worauf man die Lösung in 300 g einer erwärmten 50 prozentigen Lösung von Kaliumcarbonat eintropfen läßt, der man einige Tropfen Hydro-

*) Frerichs geht offenbar von der irrigen Ansicht aus, daß bei ungenügendem Zusatz von H_2SO_4 zunächst nur Lanthansulfat entsteht, ohne das Verteilungsverhältnis der Säure zwischen den beiden Basen zu berücksichtigen. Wahrscheinlich beruht auch diese Trennung mehr auf den Löslichkeitsdifferenzen der beiden Sulfate als auf Basizitätsdifferenzen.

**) Auf 120 g der Oxyde verwendet man 1500 g der Carbonatlösung.

peroxyd zugesetzt hat, um das noch vorhandene Cer in das leicht lösliche Cerperoxydcarbonat überzuführen. Man fügt dann zu der klaren Lösung so viel Wasser, daß das Gesamtgewicht 600 g beträgt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich das Praseodymdoppelcarbonat zuerst flockig, dann kristallinisch ab; es kann durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt werden.

Fraktionierte Kristallisation der Äthylsulfate. Äthylsulfate der seltenen Erden wurden zuerst von Alén durch doppelte Umsetzung von Bariumäthylsulfat mit den Sulfaten erhalten.[145, 211, 212] Urbain hat die Fraktionierung dieser gut kristallisierenden Salze sowohl bei den Ytter- als auch bei den Ceriterden durchgeführt. Letztere scheiden sich im allgemeinen in der Reihenfolge: Neodym, Praseodym, Lanthan ab, doch ist die Ordnung der Löslichkeit einigermaßen von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig (Urbain[487, 444, 445, 502], v. Schéele[468]).

Über Trennungen mittels der m-Nitrobenzolsulfonate, insbesondere über die Reindarstellung des Neodyms siehe Holmberg.[633]

2. Die Reindarstellung von Lanthan, Praseodym und Neodym. Wie bereits bemerkt, lassen sich diese drei Erden mittels erschöpfender Durchführung der Methode von Auer v. Welsbach oder einer ihrer Modifikationen durch Umkristallisieren der Doppelnitrate in annähernd reinem Zustande herstellen, falls man sehr große Mengen von Ausgangsmaterial in Arbeit nimmt. Am leichtesten kann man auf diese Weise das Lanthan vollständig rein gewinnen, weil es die am schwersten löslichen Doppelnitrate bildet. Von geringen Mengen Praseodym, die ihm bei nicht genügend weit getriebener Fraktionierung anhaften, kann man es durch basische Verfahren oder durch Umkristallisieren des Kaliumdoppelcarbonats leicht befreien. Das durch Fraktionierung erhaltene Praseodym ist gewöhnlich durch kleine Mengen Lanthan und durch Neodym verunreinigt. Von ersterem befreit man es am besten durch Umkristallisieren der Oxalate aus schwach saurer Lösung. Feit und Przibylla[688] empfehlen zu diesem Zwecke, das Nitrat aus konzentrierter Salpetersäure umzukristallisieren; das Praseodymnitrat kristallisiert sehr leicht und ist viel schwerer löslich als das Lanthannitrat. Es scheint jedoch kaum möglich zu sein, mit den bisher bekannten Mitteln ein von Lanthan spektroskopisch freies Praseodym herzustellen. Siehe Auer v. Welsbach[621], R. J. Meyer.[672] Die Mitteilung von Baskerville und Turrentine, man könne Praseodym durch Zitronensäure in einer Operation vollständig von Lanthan befreien, bedarf noch eingehender Nachprüfung. Vgl. Baskerville und Turrentine[644, 707], R. J. Meyer.[672] Die Entfernung der letzten Reste des Neodyms kann sehr bequem durch Umkristallisieren des Doppelcarbonats ausgeführt werden, wodurch zugleich geringe Mengen von Cer entfernt werden.

Brauner trennt das Praseodym von den letzten Lanthanmengen durch ein direktes Verfahren. Durch Schmelzen des Nitrats mit Salpeter erhält man ein Gemenge von PrO_2 und etwas basischem Lanthannitrat. Das letztere wird durch kaltes Ammoniumnitrat ausgelaugt. Man erhält auf diese Weise Praseodympräparate, deren Chlorid im Funkenspektrum keine Spur von Lanthan zeigt.

Das Neodym wird am besten durch möglichst weit getriebene Fraktionierung der Doppelnitrate von Samarium und den Yttererden völlig getrennt. Schließlich werden Ammoniakfraktionierungen zur völligen Entfernung

dieser Verunreinigungen führen. Geringe Mengen von Praseodym werden durch lange fortgesetztes Fraktionieren der Doppelnitrate, zuletzt unter Zusatz von Cerdoppelnitrat entfernt (Feit und Przybilla), auch das Umkristallisieren des Sulfats nach Muthmann und Rölig kann man zu diesem Zwecke mit Erfolg benutzen. Baskerville und Stevenson[645]) fällen das Chlorid des Neodyms fraktioniert mit HCl-Gas und befreien so Neodym von Lanthan.

3. Abscheidung und Reindarstellung des Samariums. Das Samarium bildet nach den Löslichkeitsverhältnissen seiner Salze und der Basizität seines Oxyds die Brücke zwischen dem Neodym und den Terbinerden. Die völlige Reindarstellung ist erst in neuester Zeit gelungen, nachdem man die Bestandteile der Terbinerden, insbesondere das Gadolinium und Europium näher kennen gelernt hatte. Ausgangsmaterial für die Darstellung sind die aus Samarskit, Cerit, Orthit, Monazitsand erhaltenen Erden resp. das von den Yttererden nicht getrennte Rohdidym oder die am leichtesten löslichen Anteile der Doppelnitratfraktionierung nach Auer v. Welsbach, Demarçay oder Droßbach. Das Element ist physikalisch charakterisiert durch die schwachgelbe Farbe seiner Salze und deren Absorptionsspektrum, welches drei intensive Absorptionsgebiete im Violett und Grün zeigt.

Die Abscheidung des Samariums ist in den ersten Jahren nach seiner Entdeckung (Lecoq de Boisbaudran[176, 183])) durch Fraktionierung der Kaliumdoppelsulfate ausgeführt worden. In einer Lösung von Kaliumsulfat ist das Samariumdoppelsulfat bedeutend schwerer löslich als die Doppelsulfate der Terbinerden, leichter löslich dagegen als das Didymkaliumsulfat (Marignac[201])). Delafontaine[220]) benutzte Natriumsulfatfällungen, um das Samarium aus dem Decipium(?) abzuscheiden, Cleve[241, 262]) befreite das Samarium zunächst durch Ammoniakfraktionierungen von Didym und dann durch Kaliumsulfatfällungen von Terbinerden. Auch Bettendorf[354]) bediente sich der Kaliumsulfatfällungen, nachdem er das Didym durch Nitratabtreibung entfernt hatte. Bei der Anwendung solcher basischer Methoden (Ammoniakfällung, Nitratabtreibung) erweist sich das Samariumoxyd dem Didymoxyd gegenüber als die schwächere Base. (Über die Technik der Kaliumsulfatfällungen siehe unter „Gruppentrennungen“.)

Durch die genannten Methoden ist zweifellos ein reines Samarium niemals gewonnen worden; vielmehr waren die so dargestellten Präparate sicherlich durch nicht unerhebliche Mengen von Gadolinium und Europium (damals unbekannt) verunreinigt. (Siehe z. B. die spektrographische Untersuchung eines Präparats von Bettendorf durch Eberhard.[714])) Nachdem Demarçay[402]) 1896 durch Kristallisation der Nitrate der Samariumerden aus rauchender Salpetersäure die Anwesenheit einer neuen Erde Σ (später Europium) erkannt hatte, gelang es ihm 1900, durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate aus konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,3) mit Leichtigkeit das Samarium vom Neodym zu trennen, dessen Magnesiumdoppelnitrat schwerer löslich ist.

Ebenso, wenn auch viel schwieriger, wurden die leichter löslichen Doppelnitrate des Europiums und Gadoliniums entfernt.[496, 497]) Noch vollkommener und schneller erreichten die Reindarstellung des Samariums Urbain und Lacombe[626, 639, 665]), indem sie den Magnesiumdoppelnitraten der Samarerde eine gewisse Quantität Magnesiumwismutnitrat zusetzten. Dieses Doppelsalz schiebt sich bei der Fraktionierung von Salpetersäure zwischen die Doppel-

nitrate des Samariums und des Europiums ein, so daß deren sonst außerordentlich schwierige Scheidung verhältnismäßig leicht gelingt. Das Wismut wird aus den Fraktionen mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Die Methode von Urbain und Lacombe beruht auf der Beobachtung von Bodman[456]), daß Wismutnitrat isomorph kristallisiert mit den Nitraten der seltenen Erden; dieselbe Beziehung besteht zwischen den Doppelnitraten. (Urbain und Lacombe, C. r. **137**, 568.) Noch wirksamer erweist sich die Einschiebung des Wismutsalzes bei der Reindarstellung des Europiums und Gadoliniums (siehe diese).

Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß sich die nicht weiter trennbaren Mittelfraktionen auf ein Minimum reduzieren lassen, so daß eine fast quantitative Scheidung möglich wird. Das auf diese Weise hergestellte Samarium vom Atomgewicht 150,34 ist nach den spektrographischen Untersuchungen von Eberhard völlig rein. —

Muthmann und Weiß[656]) stellen Samarium im größeren Maßstabe, ebenso wie Lanthan, Praseodym und Neodym, durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in neutraler Lösung dar.

Zu diesem Zwecke wurden die in der fünften Unterfraktion gesammelten leichtest löslichen Fraktionen (s. oben) durch starkes Eindampfen und Eiskühlung weiter zerlegt, so daß schließlich Fraktionsgruppen erhalten wurden, die teils an Neodym, teils an Samarium, teils an Yttererden stark angereichert waren. Für die spezielle Scheidung des Samariums vom Neodym ist die bereits von Demarçay hervorgehobene Tatsache von Bedeutung, daß das Samariumdoppelsalz innerhalb viel engerer Temperaturgrenzen existenzfähig ist als das Neodymsalz, insofern die Lösung des ersteren schon bei etwas erhöhter Temperatur Magnesiumnitrat abscheidet. Läßt man unter solchen Verhältnissen kristallisieren, so erhält man Kristalle von Neodymmagnesiumnitrat und Magnesiumnitrat, während der größte Teil des Samariums in Lösung bleibt; diese Lösung kann durch Absaugen und vorsichtiges Auswaschen mittels einer konzentrierten Lösung von Magnesiumnitrat abgetrennt werden. Auch Feit und Przibylla[688]) halten die Trennung des Samariums vom Neodym mittels Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate in wässriger Lösung für sehr vorteilhaft. Nach Entfernung der schwerer lösliche Doppelnitrate bildenden Erden, des Lanthans, Praseodyms und des größten Teiles des Neodyms, trennen diese Autoren das Samarium von Neodym und den Yttererden durch fraktionierte Kristallisation der freien Nitrate in wenig überschüssiger Salpetersäure, wobei es vorteilhaft ist, die noch warmen übersättigten Lösungen mit einem Kriställchen der vorhergehenden Fraktion zu impfen. Erst in einem fortgeschrittenen Stadium der Trennung kehren Feit und Przibylla zur Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate zurück und gewinnen so schließlich reines Samariummaterial. Näheres über die Details der Fraktionierungen siehe bei Feit und Przibylla.[698])

Lanthan.

Geschichtliches. Aus dem Gemische der Ceriterden isolierte Mosander im Jahre 1839 die „Lanthanerde", die sich jedoch sehr bald als ein Gemenge zweier Stoffe erwies, die die Namen Lanthanerde und Didymerde erhielten. Da das Lanthan sich nicht durch spezifische Reaktionen oder durch die Farbe seiner Salze zu erkennen gibt, so wurde sein Name vom griechischen *λανθάνειν*, verborgen sein, abgeleitet. Die Trennung des Lanthans vom Didym führte Mosander durch die fraktionierte Kristallisation der gemischten Sulfate aus. (Siehe im vorhergehenden Kapitel.)

Allgemeine Charakteristik. Das Lanthan ist von allen Metallen der seltenen Erden das positivste, das Oxyd ist eine starke Base, die Kohlensäure aus der Luft anzieht, im geglühten Zustande sich mit Wasser löscht, ähnlich wie gebrannter Kalk, Lackmuspapier rötet und aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei macht.

Die Salze sind vollkommen farblos. In wässriger Lösung erleiden sie kaum Hydrolyse. Man kennt nur eine Reihe von Salzen, die sich vom Oxyd R_2O_3 ableiten. Die Ionenreaktionen siehe unter „Allgemeine chemische Charakteristik der seltenen Erden". Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze sind ähnlich denen der Salze des dreiwertigen Cers, doch zeigen die leicht löslichen Salze des Lanthans, Nitrat, Chlorid etc., eine größere Löslichkeit als die entsprechenden Cersalze; die schwer löslichen, Phosphat, Chromat etc., eine geringere.

Das Sulfat mit 9 Mol Wasser ist das am schwersten lösliche Sulfat der ganzen Gruppe. Die Doppelsalze, in denen La positiver Bestandteil des Neutralteils ist, sind ebenfalls schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen der anderen Ceriterden. Dies gilt z. B. für die Doppelnitrate, die Doppelsulfate und die Doppelcarbonate.

Aus diesem Grunde kann das Lanthan von allen seltenen Erden verhältnismäßig am leichtesten durch fraktionierte Kristallisation als schwerst löslicher Anteil der Erdgemische abgeschieden werden. Seinem ganzen Charakter nach steht das Lanthan den Elementen der zweiten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere dem Calcium und Magnesium, von allen Metallen der seltenen Erden am nächsten.

Atomgewicht des Lanthans, La = 139,0.

a) Wahl des Atomgewichts.

Die einzig bekannte Verbindungsformel des Lanthans ist LaX_3.

Für die Annahme unseres jetzigen Atomgewichts des Lanthans von der

Größenordnung 139, welches dem Dreifachen seines einzigen, 46,3 betragenden H-Äquivalents gleich ist, sind die folgenden Gründe maßgebend.

1. Das Verhalten der Lanthansalze in wässrigen Lösungen zeigt, daß in denselben das dreiwertige Kation La··· vorhanden ist.

2. Die Atomwärme des metallischen Lanthans ist $= 6{,}2$, in Übereinstimmung mit der Regel von Dulong-Petit.

3. Einige Verbindungen des Lanthans (jedoch nicht das Sulfat) sind isomorph mit anderen dreiwertigen Erdverbindungen.

4. Die Stellung des Lanthans im periodischen System. Die Eigenschaften des Lanthans und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 139 eines in der Gruppe III, Reihe 8 (III—8) stehenden Elements.

Näheres s. in der Einleitung S. 167ff.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Für dieses Element besitzen wir eine etwa vier- bis fünfmal so große Reihe von Bestimmungen als z. B. für das technisch viel wichtigere Eisen. Allerdings schwanken die Resultate derselben innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Dies ist dem Umstande zuzuschreiben, daß bis zur Einführung der Spektralanalyse in die Chemie durch Bunsen und Kirchhoff und damit des Studiums der Absorptions- und Funkenspektra, ja zum Teil noch gegen Ende der sechziger Jahre, keine Garantie der Reinheit der Lanthanpräparate bestand.

1. Mosander[1]), 1842. Der Entdecker des Lanthans gibt an, daß er das Äquivalent der Lanthanerde ungefähr zu 680 ($O = 100$) gefunden habe, doch sei das Präparat noch nicht ganz rein gewesen. Das daraus berechnete Atomgewicht, $La = 139{,}2$, liegt der richtigen Zahl viel näher als alle bis Ende der siebziger Jahre erhaltenen Zahlen, weshalb ich die auf unbekannte Einzelheiten sich stützende Zahl von Mosander hier anführe. Versuche einiger anderer Autoren, welche sich auf das alte, didymhaltige Lanthan beziehen, führe ich hier nicht an.

2. Rammelsberg[2]), 1842. Eine Lösung von 0,700 g Lanthansulfat lieferte, mit Chlorbarium gefällt, 0,883 g $BaSO_4$. Daraus folgt die sehr schlechte Zahl $La = 132{,}55$.

3. Marignac[3]), 1849. a) Eine wässrige Lösung von Lanthansulfat wurde mit einer, eine bekannte Menge Chlorbarium enthaltenden Lösung im kleinen Überschuß gefällt. Es wurde das (mitgerissenes Lanthansulfat enthaltende) Bariumsulfat gewogen (I). Im Filtrat wurde der Überschuß des Bariums als Sulfat bestimmt und indem Marignac diese Menge von derjenigen subtrahierte, welche aus dem ganzen Bariumchlorid hätte gebildet werden sollen, glaubte er das richtigere Verhältnis $La_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$ (II) ermittelt zu haben. Aus den hier nicht näher anzuführenden zwei Experimenten folgt für das scheinbar unrichtigere Verhältnis (I) das der Wahrheit nähere Atomgewicht $La = 139{,}5$, für das anscheinend richtigere Verhältnis (II) die falsche Zahl $La = 148{,}3$.

b) In derselben Abhandlung von Marignac wurde das Verhältnis zwischen der Menge des wasserfreien Lanthansulfats und der zu seiner Fällung nötigen Chlorbariummenge volumetrisch bestimmt. Da aber, wie ich meine, bei der Mischung der gesamten zwei Lösungen lanthanschwefelsaures Barium entsteht, so entspricht dem Verhältnis

$$La_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 3BaSO_4 + 2LaCl_3$$

kein durch die Gleichung ausgedrückter scharfer Grenzzustand, sondern die über dem lanthanhaltigen Bariumsulfat stehende Lösung enthält sowohl durch Sulfationen (des $La_2(SO_4)_3$) fällbare Bariumionen, wie auch durch Bariumionen fällbare Sulfationen. Marignac nimmt an, daß der theoretische Endpunkt zwischen den zwei extremen Punkten, dem „Bariumende" und dem „Sulfatende" liegt. Aus den Daten der neun von ihm erhaltenen, hier nicht näher anzuführenden Versuche ergibt sich die sehr mangelhafte Zahl La = 141,3.

4. Holzmann[4]), 1858. a) Wasserfreies Lanthansulfat wurde gewogen, die wässrige Lösung mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat durch Glühen in das Oxyd umgewandelt und gewogen. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt. Es wurden drei Versuche ausgeführt. a_1) Aus dem Verhältnis $La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$ berechnet Holzmann eine Zahl (580), die sich zu La = 139,2 umrechnen läßt, doch kann ich dieselbe aus den vorliegenden Daten nicht erhalten. a_2) Aus dem Verhältnis $La_2O_3 : 3BaSO_4$ berechnet sich La = 139,46.

b) Ferner wurde das Jodat $La_2(JO_3)_6 \cdot 3H_2O$ gewogen und nach Fällung als Oxalat das Oxyd bestimmt. Das Resultat von drei Versuchen ist La = 137,59.

c) Aus dem Prozentgehalt des Lanthanmagnesiumnitrats

$$La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$$

an Lanthanoxyd (5 Versuche) berechnet sich das Atomgewicht La = 138,68.

Die Arbeit wurde unter Bunsens Leitung ausgeführt.

5. Czudnowicz[5]), 1860. Lufttrockenes Lanthansulfat wurde in Wasser gelöst, das Oxalat gefällt und als La_2O_3 gewogen. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt.

a) Aus dem Verhältnis $La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$ berechnet sich die zu hohe Zahl La = 146,46.

b) Aus dem Verhältnis $La_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$ berechnet sich die zu niedrige Zahl La = 133,00.

6. Hermann[6]), 1861. a) Aus dem wasserfreien Sulfat wurde nach Fällung als Oxalat das Lanthanoxyd erhalten. Aus drei Versuchen ergibt sich La = 139,50.

b) Im wasserfreien Lanthanchlorid wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Atomgewicht La = 139,25.

c) Lanthancarbonat wurde analysiert und das Verhältnis $La_2O_3 : 3CO_2$ bestimmt. Atomgewicht La = 139,36.

7. Zschiesche[7]), 1868. Das bei 230° (sicher unvollständig! B. B.) entwässerte Sulfat wurde geglüht und das Lanthanoxyd gewogen. Sechs Versuche ergaben die bedeutend zu niedrige Zahl La = 135,33.

8. Erk[8]), 1871. a) Wasserfreies(?) Lanthansulfat wurde in Wasser gelöst, in das Oxalat und das Oxyd verwandelt. Ein Versuch. Atomgewicht La = 135,63.

b) Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt. Atomgewicht La = 135,82.

9. Marignac[9]), 1873, ging vom wasserfreien Lanthansulfat aus. a) In zwei Versuchen wurden durch direktes Glühen aus 100 Teilen des Salzes 57,57 Teile Oxyd erhalten, woraus sich als Atomgewicht die sehr genaue Zahl La = 138,95 ergibt.

b) In zwei weiteren Versuchen wurde die Lösung des Sulfats mit Oxal-

säure gefällt, das Oxalat geglüht und das Oxyd gewogen. 100 Teile Sulfat lieferten (infolge der Löslichkeit des Oxalats in Säuren B. B.) die etwas kleinere Menge von 57,525 Teilen Oxyde, woraus das Atomgewicht La = 138,65 folgt.

10. Cleve[10]), 1874. Sehr sorgfältig gereinigte Lanthanpräparate wurden in das Oxalat und dieses durch starkes Glühen in das Oxyd umgewandelt. Dieses wurde in Salpetersäure gelöst und in der bei der Methode der Synthese beschriebenen Weise (siehe Einleitung) in das wasserfreie Sulfat übergeführt. Es wurden sechs Versuche ausgeführt, wobei aus 1,6980—2,0840 g La_2O_3 2,9445—3,6170 g betragende Mengen von Lanthansulfat erhalten wurden, im Mittel aus 57,619 (57,590 — 57,667) Teilen La_2O_3 100 Teile $La_2(SO_4)_3$. Daraus ergibt sich das Atomgewicht La = 139,27.

11. Brauner[11]), 1882, arbeitete genau nach dem von Cleve benutzten Verfahren der Synthese des Sulfats. 0,92417 und 1,75983 g La_2O_3 lieferten 1,60589 und 3,05707 g Sulfat, oder aus 57,549 und 57,566 Teilen Oxyd wurden 100 Teile Sulfat erhalten. Daraus folgt das Atomgewicht La = 138,86. In dieser Arbeit wird nachgewiesen, daß die zu niederen von Zschiesche (7.) und Erk (8.) erhaltenen Atomgewichte des Lanthans durch eine Beimengung des Yttriums erklärt werden.

12. Brauner[12]), 1882, reinigte in dieser zweiten Arbeit das Lanthan durch fraktioniertes Auslaugen des Oxyds mittelst Ammoniumnitrat. Es wurden 6 Versuche mit 0,7850—2,3500 g La_2O_3 angestellt und 1,3658 bis 4,0917 g $La_2(SO_4)_3$ erhalten. Daraus ergibt sich das Atomgewicht La = 138,26, oder, nach Verwerfen des zweiten, La = 138,06 liefernden Versuchs, wobei die richtige Zahl 4,0917 g Sulfat infolge eines Druckfehlers zu 1,7417 entstellt wurde, erhält man La = 138,34.

13. Cleve[13]), 1883. Das Lanthanoxyd war noch viel sorgfältiger von fremden Erden gereinigt als früher. Es wurden zur Bestimmung des Atomgewichts sechs aufeinander folgende Fraktionen verwendet, doch alle ergaben praktisch dasselbe Atomgewicht. In diesen Versuchen, zwölf an der Zahl, wurden 0,6486—1,5749 g betragende Mengen La_2O_3 eingewogen und daraus 1,1282—2,7407 g betragende Mengen $La_2(SO_4)_3$ erhalten, oder 100 Teile Lanthansulfat aus 57,480 (57,458—57,500) Teilen Lanthanoxyd. Aus dieser Versuchsreihe folgt das Atomgewicht La = 138,34, also eine mit der von Brauner (12) erhaltenen identische Zahl. Doch sind diese beiden Zahlen zu niedrig, da die Sulfate offenbar von den letzten Spuren des sauren Sulfats nicht frei waren.

14. Bauer[14]), 1884, bediente sich zur Atomgewichtsbestimmung ebenfalls der Methode der Synthese des Sulfats. In vier Versuchen mit 0,7325—1,0112 g La_2O_3 und 1,2725—1,7571 g $La_2(SO_4)_3$ wurden 100 Teile Lanthansulfat im Mittel aus 57,541 Lanthanoxyd erhalten. Auch Bauer reinigte, wie Brauner, das Lanthanoxyd durch Erschöpfen mit Ammoniumnitrat. Aus seinen Versuchen ergibt sich das Atomgewicht La = 138,75.

15. Bettendorff[15]), 1890, arbeitete ebenfalls nach der Methode der Synthese des Sulfats. Er führte vier Versuche aus, bei denen er aus 0,9133—1,0651 g La_2O_3 1,5877—1,8515 g $La_2(SO_4)_3$ erhielt, im Mittel 100 Teile Lanthansulfat aus 57,524 Teilen Lanthanoxyd. Daraus ergibt sich das Atomgewicht La = 138,69.

16. Brauner[16]), 1891, polemisiert mit Winkler, der auf Grund der Zusammensetzung des, wie wir jetzt wissen, unreinen Lanthanhydrids, zu dem

ursprünglich von Mendelejeff (siehe Einleitung) vorgeschlagenen Atomgewicht La = 180 (= 4/3 mal 135) zurückgreifen wollte. Brauner führt vervollständigende Versuche an, aus denen herrorgeht, daß das wahre Atomgewicht des Lanthans nicht kleiner sein kann als 138,21 und beweist neuerdings, daß Fraktionen mit kleinerem Atomgewicht, welche die Zahlen

R^{III} = 137,8, 137,6, 137,5, 137,1, 135,0 und 132,2

ergaben — letztere Zahlen sind mit den von Rammelsberg, Zschiesche und Erk erhaltenen identisch — wie das Funkenspektrum zeigte, mit Yttrium verunreinigt sind.

17) Gibbs[17]), 1893, führte mit einem Lanthanmaterial, welches nach der Methode von Mendelejeff—Auer von Welsbach (Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate) gereinigt wurde, Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans aus.

a) Nach einer von Stolba (1882) zuerst angegebenen Methode wurde im trockenen Lanthanoxalat einerseits der Prozentgehalt an La_2O_3, andererseits durch Titration mit Permanganat der Prozentgehalt an C_2O_3 bestimmt und aus dem Verhältnis $La_2O_3 : 3C_2O_3$ das Atomgewicht berechnet. Zwei Versuche der ersteren und drei Versuche der letzteren Art wurden wie angegeben kombiniert und aus dem Verhältnis 45,625 La_2O_3 : 30,10 C_2O_3 das Atomgewicht La = 139,70 berechnet.

b) Shapleigh[18]) führte, wie daselbst angegeben, mit demselben Material Synthesen des Sulfats aus und erhielt La = 139,75, 139,72 und 139,67, also im Mittel das Atomgewicht La = 139,71.

18. Schützenberger[19]), 1895, behauptet, das Lanthan in zwei Elemente zerlegt zu haben. Ohne daß er je die Einzelheiten seiner Versuche angegeben hätte, gibt er an, daß er durch Synthese des Sulfats aus der Hauptfraktion ein Lanthan vom Atomgewicht 138,0, aus der Nebenfraktion ein Lanthan vom Atomgewicht 135 erhalten habe.

Schützenberger hat die von Brauner, siehe (11.) und (15.) hervorgehobenen Tatsachen nicht berücksichtigt.

19. Brauner und Pavlíček[20]) 1902. Schon 1901 (am 10./4.) veröffentlichten diese Chemiker die Resultate ihrer Arbeit in der Form einer vorläufigen Mitteilung und im Jahre 1902 die ausführliche Untersuchung. In dieser Arbeit wurden

A) alle Einzelheiten des Prozesses der Umwandlung des Lanthanoxyds in das Lanthansulfat auf das genaueste studiert. Sie reinigten das Lanthanmaterial nach mehreren sehr intensiven, in der Originalarbeit angegebenen Methoden. Sie finden, daß die synthetische Sulfatmethode, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, aus zwei Gründen zu niedrige Resultate liefert. a) Es wird stets neben dem normalen Sulfat eine gewisse Menge saures Sulfat gebildet, welches eine sehr hohe Temperatur zur vollständigen Zersetzung erfordert. (Siehe auch die Einleitung.) b) Das wasserfreie Lanthansulfat ist eine sehr hygroskopische Substanz, welche schon beim Abkühlen im Exsikkator, besonders aber beim Wägen Feuchtigkeit anzieht. Um diese beiden Fehler, welche zu einem zu niedrigen Atomgewicht führen müssen, zu vermeiden, wurde wie folgt verfahren:

a) Das Lanthansulfat wurde nahezu zu der Temperatur erhitzt, bei welcher es sich bereits zu zersetzen beginnt (dieselbe liegt etwa bei 600°±), zuletzt in einer Atmosphäre der Zersetzungsprodukte von Ammoniumcarbonat und dann noch längere Zeit, um das attrahierte Wasser zu verjagen.

Dann wurde das wasserfreie Sulfat gewogen und in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Äthylorange als Indikator untersucht. α) War die Lösung noch sauer, so wurde die geringe Menge abgespaltene freie Schwefelsäure mit n/20 Natronlauge bestimmt und in Abzug gebracht. β) War das Sulfat dagegen schon zum kleinen Teil zersetzt, so wurde mit $^1/_{20}$ n Schwefelsäure bis zum völligen Auflösen des basischen Salzes und Erreichung des neutralen Punktes zurücktitriert. Die negative α-Korrektion betrug gewöhnlich einige Milligramme, die positive β-Korrektion nur + 0,00028 und + 0,00056 g.

b) Um den durch die große Hygroskopizität des wasserfreien Lanthansulfats bedingten Fehler, welcher zu einem kleineren Atomgewicht führt, zu eliminieren, wurde der heiße Tiegel in einen besonders konstruierten, Phosphorpentoxyd enthaltenden Exsikkator gebracht, in welchem der Tiegel während des Abkühlens in ein gut eingeschliffenes Wägeglas eingeschlossen werden konnte, so daß vom Moment des vollendeten Erhitzens an bis zum vollendeten Wägen das Lanthansulfat keine Feuchtigkeit anziehen konnte. In bezug auf andere Einzelheiten und Feinheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Die von den beiden Autoren gemeinschaftlich ausgeführten Versuche mit verschiedenen Fraktionen des Lanthans zeigten zunächst, wie schwer es ist, alle halbgebundene Schwefelsäure durch bloßes Erhitzen zu vertreiben. Aber selbst nach Anbringung der Korrektur a) für die Acidität erhielten sie als Atomgewicht die Zahlen: 138,75, 138,82, 138,77, 138,81, 138,77 und diese zu niedrigen — und wie schon hier bemerkt werden muß, mit den von Jones (siehe 20) identischen — Zahlen waren durch mangelhaftes Ausschließen der Fehlerquelle b), der Wasserdampfanziehung, bedingt. Die später erhaltenen Zahlen waren La = 138,92, 138,96, 139,03, 139,09, 139,05, 139,17, 139,01 oder im Mittel 139,03.

Die definitiven Versuche wurden von Brauner selbst ausgeführt, wobei, auch was die Wägung anbelangt, die größte Präzision zu erreichen getrachtet wurde. Alle Wägungen sind auf das Vakuum reduziert. Die Fraktion La0 war die positivste, La7 die negativste, doch ergaben alle Fraktionen praktisch dasselbe Atomgewicht. Hier folgen die korrigierten Resultate:

Fxaktion	La_2O_3 g	$La_2(SO_4)$ g	SO_3 g	La_2O_3 Proz.	Atomgew. La =
La0	1,06562	1,85054	0,78492	57,5843	139,036
La0	1,00694	1,74856	0,74162	57,5868	139,053
La1	1,12553	1,95457	0,82904	57,5845	139,038
La1	1,70276	2,95707	1,25431	57,5827	139,026
La1	1,02460	1,77943	0,75483	57,5802	139,009
La4	1,28650	2,23419	0,49769	57,5824	139,024
La7	1,06488	1,84910	0,78422	57,5891	139,068
			Mittel:	57,5843	139,036

Mittlere Abweichung vom Mittelwert: ± 0,014.

Weiter läßt sich die Genauigkeit dieser Methode kaum treiben.

B) Es wurde versucht, die auf starkem Glühen des Sulfats beruhende Methode der Analyse auf das wasserfreie Lanthansulfat anzuwenden. Brauner fand, daß das Lanthansulfat die Schwefelsäure überhaupt sehr schwer verliert und ist dieselbe endlich fast völlig verjagt, so tritt die umgekehrte Reaktion ein, d. h. das fast schwefelsäurefreie Lanthanoxyd zieht aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases dieselbe oder eine größere Menge der Oxyde des Schwefels an, als es selbst verliert. Ein reines Lanthanoxyd läßt sich auf diese Weise nicht erhalten, und das reinste enthielt noch

0,00012 g SO_3 und lieferte ein Atomgewicht La = 139,14 (im Vakuum), welche Zahl als die oberste Grenze des Atomgewichts angesehen werden muß.

C) Es wurde viel Arbeit darauf verwendet, das normale Oxalat nach der Methode von Stolba (siehe Gibbs unter 17.) zu analysieren. Es wurden für sechs verschiedene Fraktionen zwischen La = 138,67—139,66 schwankende Resultate erhalten. Brauner erklärt dies daraus, daß das Oxalat entweder adsorbierte freie Oxalsäure enthält, wenn man es mit kaltem Wasser wäscht und ein zu kleines Atomgewicht ergibt, oder daß es infolge von Hydrolyse und Abspaltung von Oxalsäure ein basisches Oxalat enthält, wenn man es mit heißem Wasser wäscht, und dies führt zu einem zu hohen Atomgewicht. Das Mittel der verläßlichsten nach dieser Methode ausgeführten Versuchsreihen (23 Einzelbestimmungen) beträgt La = 139,07 (in der Luft).

Am Schlusse enthält die zitierte Abhandlung eine Kritik der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans.

20. Jones[21]) 1902. Die Arbeit von Jones wurde nach der vorläufigen Mitteilung, aber kurze Zeit vor der Publikation der definitiven Arbeit von Brauner und Pavlíček (20.) veröffentlicht. Jones bediente sich ebenfalls der synthetischen Sulfatmethode, doch löste er das Lanthanoxyd, von welchem er zugibt, daß er nicht versuchte, dasselbe von etwas anwesendem Cer zu befreien und welches in einem Porzellantiegel geglüht und in einen Platintiegel übertragen wurde, direkt in Schwefelsäure auf. Jones behauptet, nie die Bildung des sauren Sulfates beobachtet zu haben.

Jones führte die folgenden zwölf Versuche aus:

La_2O_3 g	$La_2(SO_4)_3$ g	Atomgewicht La =
1,0122	1,7592	138,72
1,1268	1,9581	138,78
0,94585	1,6437	138,77
1,0675	1,8553	138,73
0,9030	1,5692	138,78
1,1273	1,9589	138,79
0,9407	1,6347	138,78
1,0455	1,8168	138,78
1,1271	1,9586	138,78
1,3074	2,2720	138,77
1,3389	2,3267	138,77
1,2012	2,0874	138,78
	Mittel:	138,77

Von einer Vakuumkorrektion erwähnt Jones nichts. Da dieselbe nach Brauner —0,06 beträgt, so würde die Jonessche Zahl im Vakuum La = 138,71 betragen.

Versuche, aus dem Lanthanoxalat durch bloßes Glühen desselben das Atomgewicht abzuleiten, sind Jones selbstverständlich nicht gelungen.

Am Schlusse seiner Arbeit unterwarf Herr Jones die noch nicht in extenso erschienene Arbeit von Brauner und Pavlíček einer sehr abfälligen und ungerechten Kritik.

Es entspann sich zwischen Jones und Brauner eine Polemik, deren Hauptmomente hier angeführt sein mögen.

Brauner[22]) (1903), weist darauf hin, daß von den Feinheiten und gewissenhaft beobachteten Einzelheiten, denen er mit Pavlíček und allein seine Aufmerksamkeit zuwendete, bei Jones keine Spur zu finden ist. Auf Grund von mit Píček ausgeführten Untersuchungen des von ihnen ent-

deckten sauren Lanthansulfats oder der Lanthanschwefelsäure $La(SO_4H)_3$ und der Zersetzung dieser Verbindung in der Hitze ist es ganz unzweifelhaft, daß auch das Lanthansulfat von Jones saures Sulfat enthalten haben muß. Da Jones nicht im entferntesten anführt, auf wie hohe Temperatur er das Sulfat endlich erhitzt hat, so ist es schwer, sich über die Menge des in seinem Sulfat enthaltenen sauren Sulfats einen Begriff zu machen. Ferner hat Jones keine andere als die gewöhnliche Vorkehrung getroffen, um die Anziehung der Wasserdämpfe während des Erkaltens und Wägens des Lanthansulfats auszuschließen und doch hat Brauner durch besondere Experimente bewiesen, daß bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel das Atomgewicht des Lanthans von 139,0 auf 138,8 sinken kann.

Endlich schreibt Jones Brauner zu, die Tatsachen ungenügend studiert und das Lanthansulfat vor dem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat begossen zu haben! Doch ist es Brauner „nie eingefallen, auf diese Weise die überschüssige Schwefelsäure aus dem sauren Salze entfernen zu wollen“! Die Arbeit von Jones bedeutet kaum einen Fortschritt gegenüber den früheren Arbeiten, in welchen genau dasselbe Atomgewicht gefunden wurde, da die von Brauner und Pavlíček studierten Fehlerquellen nicht beseitigt wurden.

In seinen Einwendungen weicht Jones[23]) der Aufklärung der oben hervorgehobenen Hauptpunkte, besonders dem durch die Hygroskopizität des Sulfats bedingten Fehler betreffenden aus, gibt keine Aufklärung über die von ihm eingehaltene Erhitzungstemperatur des Sulfats und bringt nur einen Grund vor, welcher eine Berücksichtigung zu verdienen scheint. Jones behauptet, daß man durch Glühen des Oxalats im Platintiegel ein schwereres, d. i. etwas Sauerstoff als Peroxyd (?) haltendes, schwach bräunlich gefärbtes Lanthanoxyd erhält, während reines Lanthanoxyd nur durch Glühen in einem Porzellantiegel erhalten werden soll. Das im Platintiegel geglühte Oxyd soll ein höheres Atomgewicht liefern als das im Porzellantiegel geglühte, was auch Jones durch Zahlen zu beweisen trachtet. Bei Wiederholung seiner Versuche und unter genauer Feststellung der völligen Abwesenheit des sauren Sulfats, aber ohne Berücksichtigung der großen Hygroskopizität des Lanthansulfats, erhielt er in fünf Versuchen im Mittel das Atomgewicht La = 138,80.

Es bleibt zu untersuchen, ob die Eigenschaft des Lanthanoxyds, beim Glühen im Platintiegel an Gewicht zuzunehmen, auch dem cerfreien Lanthanoxyd von Brauner zukommt, oder ob es nur eine Eigentümlichkeit des nicht ganz cerfreien Lanthanoxyds von Jones ist.

Es muß hier noch nahgetragen werden, daß durch eine schöne, von Brill[24]) mit Hilfe der Nernstschen Mikrowage ausgeführte Untersuchung auf das Unzweifelhafteste bewiesen wurde, daß ein aus Lanthanoxyd und überschüssiger Schwefelsäure bei 360° bereitetes Lanthansulfat noch bei einer etwas unter 500° liegenden Temperatur geringe Mengen überschüssiger Schwefelsäure als saures Lanthansulfat enthält und daß erst beim Erhitzen auf 500—550° das normale Sulfat entsteht. Die Zersetzung des letzteren beginnt erst oberhalb 600°. Ähnlich verhalten sich die Sulfate anderer Erden. Brill benutzte, wie schon früher Nernst, die Mikrowage zur annähernden Atomgewichtsbestimmung nach der Sulfatmethode und fand: Y = 89,7 u. 89,5; Er = 165,6 u. 167,5; Yb = 173,2 u. 172,2; La = 139,5 u. 139,8; Sm = 151,2 u. 150,5; Nd = 140,8 u. 143,0.

Diese Resultate sind von Wichtigkeit mit Rücksicht auf die zwischen Jones und Brauner entstandene Streitfrage, denn sie stimmen mit den von Brauner und Pavlíček erhaltenen überein. Es ist jedoch zu bemerken, daß

Brill nur mit 2—3 mg Substanz arbeitete, während die von Brauner und Pavliček benutzten Mengen ungefähr 1000 mal so groß waren und es ist demnach begreiflich, daß sie den Tiegel mit dem Sulfat auf eine noch höhere Temperatur als 550° erhitzen mußten, um die im Zentrum des Tiegels vorhandenen letzten Spuren des sauren Sulfats zu zersetzen. Dabei wurden die an den Wänden des Tiegels liegenden Partien bereits teilweise in das basische Salz zersetzt.

Die Resultate der Untersuchung von Brill haben die obige Streitfrage zuungunsten von Jones entschieden.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht La =
Mosander	1842	?	139,2
Rammelsberg	1842	$La_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	132,6
Marignac	1849	$La_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$ (A)	139,5
		dasselbe (B)	148,3
		$La_2(SO_4)_3 : 3BaCl_2$	141,3
Holzmann	1858	$La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$	139,2 (?)
		$La_2O_3 : 3BaSO_4$	139,46
		$La_2(JO_3)_6 \cdot 3H_2O : La_2O_3$	137,59
		$La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O : La_2O_3$	138,68
Czudnowicz	1860	$La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$	146,5
		$La_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	133,0
Hermann	1861	$La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$	139,50
		$LaCl_3 : 3AgCl$	139,25
		$La_2O_3 : 3CO_2$	139,36
Zschiesche	1868	$La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$	135,33
Erk	1871	$La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$	135,63
		$La_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	135,82
Marignac	1873	$La_2(SO_4)_3 : La_2O_3$	138,95
		dasselbe	138,65
Cleve	1874	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	139,27
Brauner	1882	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,86
Brauner	1882	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,34
Cleve	1883	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,34
Bauer	1884	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,75
Brauner	1891	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,21
Bettendorff	1892	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,69
Gibbs	1893	$La_2O_3 : 3C_2O_3$	139,70
Shapleigh	1893	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	139,71
Schützenberger	1895	Hauptfraktion	138,0
		Nebenfraktion	135
Brauner und Pavliček	1902	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$ Vorversuche	139,03
		dasselbe, definitive Versuche	139,04
		$La_2O_3 : 3C_2O_3$	139,07
Jones	1902	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,77
		auf den luftleeren Raum korrigiert	138,71
	1903	$La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$	138,80

Kritische Bemerkungen: Die alten Versuche von Rammelsberg, Marignac und Holzmann und Czudnowicz, welche auf der Fällung der

Schwefelsäure als Bariumsulfat begründet sind, sind mangelhaft, da der Baryt viel Lanthansulfat mitreißt.

Holzmanns Versuche sind mit etwas zu komplizierten Verbindungen ausgeführt und deshalb nur annähernd richtig.

Die Präparate von Zschiesche und Erk müssen Yttrium enthalten haben.

Die durch Glühen des wasserfreien Sulfats von Marignac, 1873, erhaltene Zahl La = 138,95 liegt der Wahrheit sehr nahe.

Alle seit 1882 von Cleve, Brauner, Bauer, Bettendorf und Jones erhaltenen Zahlen sind zu niedrig, entweder infolge der Anwesenheit von kleinen Mengen sauren Sulfats oder von Nichtbeachtung des ungemein hygroskopischen Charakters des wasserfreien Lanthansulfats, oder aus beiden Gründen zugleich.

In den älteren Versuchen — vor der Einführung der Spektralanalyse — war das benutzte Lanthan nicht frei von anderen Erden.

Solange kein zweiter Chemiker eine Atomgewichtsbestimmung eventuell nach einer von der Sulfatmethode radikal verschiedenen Methode ausführt, in der er allen Einzelheiten in so eingehender Weise Rechnung trägt, wie dies von Brauner und Pavliček getan wurde, sind wir berechtigt, als Atomgewicht des Lanthans die Zahl

$$La = 139{,}0 \quad (II)$$

anzunehmen, mit einer Unsicherheit in der zweiten Dezimale, oder höchstens mit einer sehr geringen Unsicherheit in der ersten Dezimale.

Die internationale Atomgewichtskommission nahm, bis zum Jahre 1903, La = 138 an, seit 1903 nimmt sie das Mittel aus den Versuchen von Jones und Brauner, d. i. La = 138,9 an. Brauner.

Literatur s. S. 359.

Das Metall. Lanthanmetall wurde zuerst von Mosander durch Reduktion des Chlorids mit Kalium, später von Hillebrand und Norton durch Schmelzelektrolyse des Chlorids dargestellt.

In größerem Maßstabe gewannen es Muthmann und Kraft sowie Muthmann und Weiß nach derselben Methode, die beim Cer eingehender beschrieben worden ist. Da der Schmelzpunkt des Lanthans höher liegt als der des Cers, der Schmelzpunkt des Chlorids dagegen niedriger, so muß bei der Elektrolyse die Temperatur in der Umgebung der Kathode möglichst gesteigert werden, was Muthmann und Weiß durch Anwendung einer dünnen Kohlekathode von 4 mm Durchmesser erzielen, die in einem Eisenstab eingekittet ist. Letzterer ist gegen das schmelzende Chlorid durch Asbestschnurumwicklung isoliert. Das Umschmelzen geschieht im Magnesiatiegel unter Chlorbarium. Für die Elektrolyse genügt eine Stromstärke von 50 Ampere bei 10—15 Volt Spannung. Das Lanthanmetall ist unter allen Metallen der Ceriterden am veränderlichsten; es läuft an trockener Luft sofort bunt an und überzieht sich mit einer stahlblauen Schicht; an feuchter Luft verwandelt es sich in weißes Hydroxyd. Die Verbrennungswärme ist fast gleich der des Cers, sie beträgt pro 1 g des Metalls 1602 cal; die Bildungswärme des Oxyds pro Äquivalent ($^1/_6$ La_2O_3) beträgt 74,1 cal, sie ist höher als die des Aluminiumoxyds (64,3 cal), woraus sich ergibt, daß man Lanthanoxyd durch Aluminium nicht zu Metall reduzieren kann. Im übrigen verhält sich das Lanthanmetall gegen die Einwirkung von Reagenzien wie das

Cer. An der Luft erhitzt, bildet es Oxyd und Nitrid, im Wasserstoffstrome Hydrid. Es entwickelt in kaltem Wasser langsam, in heißem lebhaft Wasserstoff; es ist hämmerbar und steht in seiner Duktilität dem Cer nahe. Dem Härtegrade nach steht das Lanthan zwischen Cer und Zink. Das spezifische Gewicht des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls ist nach Muthmann und Weiß 6,1545, das Atomvolumen 22,547, nach Hillebrand und Norton 6,193, umgeschmolzen 6,049; Schmelzpunkt 810°, also höher als der des Cers (623°) und niedriger als der des Neodyms (840°) und der des Praseodyms (940°). Spezifische Wärme nach Hillebrand 0,04637, hiernach die Atomwärme 6,43. — Atomrefraktion siehe Gladstone.[347]) Lanthan ist paramagnetisch, siehe St. Meyer.[480])

Lanthanlegierungen. Muthmann und Beck.[657])

Lanthanaluminium, $LaAl_4$. 5 g La werden mit 10 g Al zusammengeschmolzen. Das Produkt bildet glänzende Kristalle; nach v. Groth rhombisch oder monoklin. Vgl. Stibing.[670]) Farbe weiß. Spezifisches Gewicht 3,923. — Die Legierung ist sehr beständig an der Luft, sie löst sich nicht in Salpetersäure, langsam in Salzsäure, schnell in konzentrierter Schwefelsäure. Das Verhalten entspricht dem des Ceraluminiums. Bildungsgleichung: $La + 4Al = LaAl_4 + 97{,}3$ cal; zum Vergleich: $Ce + 4Al = CeAl_4 + 123{,}8$ cal.

Lanthanhydrid, LaH_3. Muthmann und Kraft.[604]) Winkler erhielt das Hydrid durch Reduktion des Oxyds mit Magnesium im Wasserstoffstrome, wenn auch nicht im reinen Zustande, und gab ihm die Formel LaH_2[341, 351]); Muthmann und Kraft leiteten Wasserstoff über das Metall. Die Verbindung erfolgt bei etwa 240° unter lebhaftem Aufglühen. Das Hydrid ist schwarz, nicht selbstentzündbar, an der Luft beständiger als der Cerwasserstoff, im übrigen diesem gleichend. Der Gang der Tension mit der Temperatur und der Zeit läßt dasselbe abnorme Verhalten erkennen, das beim Cerwasserstoff beobachtet wurde. Die Ursache hierfür scheint auch hier in einer mit der Zeit fortschreitenden Veränderung der Molekularstruktur zu liegen. Muthmann und Baur.[606]) Spezifische Wärme 0,087335; Molekularwärme: 12,314. Kellenberger und Kraft.[605]) Vgl. auch Matignon.[524, 526])

Lanthanfluorid, LaF_3. Nach Cleve[125]) fällt Flußsäure aus der Lösung des Acetats einen gallertartigen Niederschlag $2LaFl_3 \cdot H_2O$; aus dem Sulfat entsteht dagegen nach Frerichs und Smith[152]) das saure Fluorid $2LaF_3 \cdot 3HF$.

Moissan stellte das wasserfreie Salz dar durch Verbrennen des Carbids in Fluor.[411])

Lanthanchlorid. a) Anhydrid, $LaCl_3$. Für die Darstellung kommen dieselben Methoden in Betracht wie für die des Cerchlorids:

1. Erhitzen des Chlorid-Hydrats mit Chlorammonium. Hermann.[81])
2. Erhitzen derselben im Salzsäurestrom. Mosander.[41])
3. Erhitzen des Sulfids im Salzsäurestrom. Muthmann und Stützel.[479])
4. Erhitzen des Carbids im Salzsäurestrome, Pettersson[393]), oder in Chlorgas. Moissan.[411])
5. Sehr bequem und schnell erhält man das Chlorid, indem man das Oxyd in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrome erhitzt oder indem man die salzsaure Lösung bei 130—140° auf dem Sandbade eindampft und den Rückstand auf diese Weise behandelt. Matignon und Bourion.[652]) Matignon.[701, 706]) Das Chlorid löst sich unter starker Wärmeentwicklung sehr leicht in Wasser und in Alkohol. Es ist farblos; aus der Schmelze

kristallisiert es in langen Nadeln. $D_4^{18}=3,947$; Schmelzpunkt 907°; Molekulare Lösungswärme in Wasser 31,30 cal; Bildungswärme aus Oxyd und gasf. HCl = 80,3 cal. Matignon.[704]) Äquivalente elektrische Leitfähigkeit in reziproken Ohm:

		$\frac{1}{3}$ $LaCl_3$; t = 25°						
Ley[488]) ...	v	32	64	128	256	512	1024	
	Λ	105,8	112,1	118,0	123,4	127,3	131,5	
Aufrecht[671])	v	21,3	42,6	85,2	170,6	341,1	682,2	1364,5
	Λ	101,7	108,6	114,9	122,3	126,5	131,9	136,4

Vgl. auch die etwas niedrigeren Werte von Muthmann.[457])

Molekulargewichtsbestimmung des Lanthanchlorids, ebullioskopisch in alkoholischer Lösung siehe bei W. Biltz[660]), entsprechend $LaCl_3$.

Das Lanthanchlorid ist in wässriger Lösung kaum merklich hydrolytisch gespalten. Ley.[488])

b) Chloridhydrat, $2LaCl_3 \cdot 15H_2O$, Cleve[125]) $LaCl_3 \cdot 7H_2O$. Durch Verdunsten der Lösung werden große farblose Kristalle des triklinen Systems erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, Marignac (kristallographische Messung).[61]) Zusammensetzung siehe auch bei Zschiesche[105]) und bei Cleve.[125]) Leicht gewinnt man das Hydrat auch durch Zufügen von wenig Wasser zu einer konzentrierten Lösung des Oxyds in alkoholischer Salzsäure und Eiskühlung. R. J. Meyer und Koß.[577]) Aus der alkoholisch-salzsauren Lösung kristallisiert ohne Wasserzusatz das Alkoholat $LaCl_3 \cdot 2C_2H_6O$.

Doppelchloride des Lanthans. Lanthanchlorid bildet mit den Chloriden schwach elektropositiver Metalle ähnliche Doppelverbindungen wie Cerochlorid:

$LaCl_3 \cdot 4HgCl_2 \cdot 12H_2O$ (?)*) Marignac[70])
$LaCl_3 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 8H_2O$ Alén[145])
$LaCl_3 \cdot 2BiCl_3 \cdot 8H_2O$ Dehnicke[667])
$2LaCl_3 \cdot 3SbCl_3 \cdot 20H_2O$ Dehnicke[667])
$4LaCl_3 \cdot 5SuCl_4 \cdot 45H_2O$ Cleve (Bull. soc. chim. [2] **31**, 197; J. B. 1879, 286)
$2LaCl_3 \cdot 3PtCl_2 \cdot 18H_2O$ Nilson[140])
$LaCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 13H_2O$ Cleve[125]), Marignac[118])
$2LaCl_3 \cdot 3PtCl_4 \cdot 24H_2O$ Frerichs und Smith.[152])

Über die Kristallform der Chloroplatinate siehe bei den entsprechenden Cerverbindungen und Marignac.[118])

$LaCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 10H_2O$ Cleve[125])
$2LaCl_3 \cdot 3AuCl_3 \cdot 21H_2O$ Frerichs und Smith[152]) (?)
$2LaCl_3 \cdot 3C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2C_2H_6O$ R. J. Meyer und Koß.[577])

Lanthanoxychloride. Durch Erhitzen des Chloridhydrats und Auslaugen mit Wasser erhielt Hermann[81]) die Verbindung $2LaCl_3 \cdot 3La_2O_3$, durch Erhitzen des Oxyds im Chlorgase auf 200° entsteht nach Frerichs[124]) $2LaCl_3 \cdot 2La_2O_3$.

Lanthanbromid. Das wasserfreie Salz ist bisher noch nicht dargestellt worden. Das Hydrat, gewonnen durch Verdunsten einer Lösung des Oxyds in Bromwasserstoffsäure, hat nach Cleve[125]) die Zusammensetzung

*) Rechnet man die Bestimmungen von Marignac mittels der modernen Atomgewichte um, so paßt vielleicht noch besser die Formel $2LaCl_3 \cdot 9HgCl_2 \cdot 24H_2O$; doch ist die Entscheidung nicht sicher.

$LaBr_3 \cdot 7H_2O$. Farblose Kristalle, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Von **Doppelbromiden** sind bekannt:

$2LaBr_3 \cdot 3ZnBr_2 \cdot 39H_2O$ (?) Frerichs und Smith[152])
$LaBr_3 \cdot BiBr_3 \cdot 12H_2O$ Dehnicke[667])
$LaBr_3 \cdot SbBr_3 \cdot 12H_2O$ Dehnicke[667])
$2LaBr_3 \cdot 3SbBr_3 \cdot 20H_2O$ Dehnicke[667])
$2LaBr_3 \cdot 3NiBr_3 \cdot 18H_2O$ Frerichs und Smith
$LaBr_3 \cdot AuBr_3 \cdot 9H_2O$ Cleve.[125])

Ein Oxybromid LaOBr erhielten Frerichs und Smith durch Erhitzen des Oxyds im Bromdampfe.

Lanthanjodid ist bisher noch nicht dargestellt worden. Frerichs und Smith[152]) beschreiben ein Lanthanzinkjodid $2LaJ_3 \cdot 3ZnJ_2 \cdot 27H_2O$.

Lanthancyanid ist nicht bekannt; aus wässrigen Lösungen von Lanthansalzen fällt Cyankalium das Hydroxyd.

Durch doppelte Umsetzung von Lanthansulfat mit Bariumplatocyanid erhält man Lanthanplatocyanid, $2La(CN)_3 \cdot 3Pt(CN)_2 \cdot 18H_2O$. Gelbe fluoreszierende Prismen mit blauem Metallglanz. Czudnowicz[74]), Cleve.[125])

Mit Ferrocyankalium fällt aus den Lösungen der Lanthansalze das Doppelsalz $KLaFe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ als kristallinisches Pulver aus. Cleve.

Lanthanrhodanid, $La(CNS)_3 \cdot 7H_2O$. Zerfließliche Nadeln, bildet das Doppelsalz $La(CNS)_3 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 12H_2O$. Cleve.[125])

Lanthanhydroxyd, $La(OH)_3$. Durch Fällung von Lanthansalzlösungen mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge entsteht ein im Überschuß des Fällungsmittels unlöslicher schleimiger weißer Niederschlag. Das Oxyd löscht sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Hydroxyd ab. Es rötet Lackmuspapier, zieht aus der Luft schnell Kohlensäure an und macht aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei. Mosander, Cleve.

Das Lanthanhydroxyd ist die stärkste Base unter den seltenen Erden; die Angabe von Baskerville und Catlett[648]), daß durch Schmelzen von Lanthanoxyd mit Alkalicarbonaten oder durch andauerndes Erwärmen desselben mit konzentrierter Alkalihydroxydlösung Lanthanate entständen, bedarf um so mehr der Nachprüfung, als selbst von dem viel schwächer basischen Cerihydroxyd solche Alkaliverbindungen nicht erhalten werden konnten.*)

Lanthanoxyd, La_2O_3. Durch Glühen des Hydroxyds, Oxalats usw. erhalten, bildet es ein schneeweißes Pulver, das schnell Wasser und Kohlensäure anzieht; (s. unter Hydroxyd) eine lachsfarbene Tönung des geglühten Oxyds zeigt die Gegenwart von Didym an. Durch Glühen des Sulfats läßt sich eine völlige Entfernung der Schwefelsäure nicht erzielen. Das spez. Gew. ist nach Hermann[81]) 5,94, nach starkem Weißglühen 6,53 bei 17° Cleve.[125]) Im kristallisierten Zustande erhielt es Nordenskiöld[77]) durch Glühen von Lanthancarbonat mit Borax in rhombischen Prismen; spez. Gew. desselben bei 16° 5,296 nach Nordenskiöld; im kristallisierten Zustande zeigt es nicht die Fähigkeit der Hydratisierung. Die spez. Wärme nach Nilson und Pettersson[210]) 0,0749. La_2O_3 ist diamagnetisch (St. Meyer[552])). Das Oxyd ist auch im stark geglühten Zustande in Säuren leicht löslich. —

---

*) Baskerville und Catlett haben diese Versuche „auf Grund der Ähnlichkeit zwischen Lanthan und Aluminium" unternommen; tatsächlich jedoch gleicht das Lanthan viel mehr dem Calcium oder Magnesium.

Durch Magnesium konnte Winkler[341]) das Oxyd beim Erhitzen im Glasrohr zu Metall reduzieren; er resultierte ein Gemisch von Lanthan und Magnesiumoxyd.

Lanthanperoxyd. Schon Mosander konstatierte, daß sich beim Fällen eines Lanthansalzes mit Bariumperoxyd ein Niederschlag bildet, der sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Cleve[262]) gibt dem mit Ammoniak und Hydroperoxyd aus Lanthansalzlösungen gefällten gelatinösen Peroxydhydrat die Formel La_4O_9. Melikoff und Pissarjewski[472]) nehmen nach ihren Analysen die Zusammensetzung $La_2O_5 \cdot nH_2O$ an. Nach der Theorie von Pissarjewski kommt diesem Superoxydhydrat die folgende Formel zu: $La(OOH)(OH)_2$. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zersetzt sich das Peroxyd unter Entwicklung von Hydroperoxyd; konzentrierte Schwefelsäure entwickelt stark ozonisierten Sauerstoff, Kohlensäure zersetzt unter Bildung von H_2O_2, beim Verweilen über konzentrierter Schwefelsäure tritt Wasser- und Sauerstoffverlust ein. —

Das Oxyd selbst nimmt beim Glühen an der Luft keinen Sauerstoff auf; die diesbezügliche Angabe von Hermann[81]) ist irrtümlich und auf einen Didymgehalt seines Präparates zurückzuführen (s. auch Zschiesche[105])). Dagegen scheint das Lanthanoxyd unter bestimmten Bedingungen bei Gegenwart aktivierender Stoffe vorübergehend Sauerstoff aufnehmen und abgeben zu können. Eine solche aktivierende Wirkung scheint das Cerdioxyd ausüben zu können. Marc[575]) (s. auch unter Cerioxyd). Auch die von Job[602]) beobachtete sauerstoffübertragende Wirkung des Lanthanacetats (s. dieses) weist auf die Existenz eines Lanthanperoxyds hin.

Lanthansulfid, La_2S_3. Unter den ältesten Angaben, die sich auf unreines Material beziehen, seien erwähnt Mosander und Beringer[38]), sowie Lange[78]) und Hermann.[81]) Frerichs und Smith[152]) erhielten das Sulfid durch Überleiten von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure über das Oxyd, Didier[264]) leitet bei hoher Temperatur Schwefelwasserstoffgas über dasselbe. Muthmann und Stützel[479]) heben hervor, daß die Einwirkung auf diese Weise nur sehr langsam vor sich geht, sie erhitzen das wasserfreie Sulfat bei beginnender Rotglut im Schwefelwasserstoffstrome (s. unter Cerosulfid). Spez. Gew. 4,9108. Nach Muthmann und Stützel ist Lanthansulfid ein rein gelbes Pulver, an der Luft ziemlich beständig und zwar um so beständiger, je stärker bei der Darstellung erhitzt wurde. Von kochendem Wasser wird es leicht zersetzt. Die Entzündungstemperatur liegt unterhalb Rotglut, doch ist sie höher als beim Cersulfid. Durch Verbrennung entsteht Oxyd und Sulfat. —

Lanthannitrid, LaN. Matignon[524, 526]) stellte zuerst fest, daß sich Lanthanmetall, aus dem Oxyd mit Magnesium frei gemacht, leicht mit Stickstoff vereinigt. Muthmann und Kraft[604]) ließen Stickstoff bei heller Rotglut auf reines Lanthanmetall einwirken. Lanthannitrid ist schwarz und reagiert mit feuchter Luft unter Ammoniakentwicklung wie das Cernitrid. Entzündung tritt nicht ein: $LaN + 3H_2O = La(OH)_3 + NH_3$. Bildet sich auch beim Glühen des Lanthans im Ammoniakgase. Beim Verbrennen an der Luft bildet Lanthan Oxyd und Nitrid. Spez. Wärme 0,07265 (Kellenberger und Kraft[605])).

Lanthantrinitrid (Lanthanazid, stickstoffwasserstoffsaures Lanthan). Lanthannitratlösung trübt sich bei Zusatz von N_3Na erst bei längerem Kochen unter Bildung eines klebrigen explosiven basischen Lanthanazids. Lanthanhydroxyd löst sich in N_3H; die Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine

farblose explosive Masse $La(N_3)_2 \cdot OH \cdot 1^1/_2 H_2O$, die man auch durch Fällen der Lösung mit Ätheralkohol gewinnt (Curtius und Darapsky[507]).

Lanthancarbid, LaC_2. Pettersson[393]) stellte das Carbid zuerst durch elektrische Reduktion des Oxyds im Kohletiegel dar; Moissan erhielt es durch Erhitzen von 100 Tl. Oxyd mit 80 Tl. Zuckerkohle im Kohlerohre mit einem Strome von 350 Amp. und 500 Volt. Es ist bei mikroskopischer Betrachtung durchscheinend, gelb kristallinisch. Spez. Gew. nach Pettersson 4,71, nach Moissan 5,02 (bei 20°). Die Wasserzersetzung liefert 70 bis 71 Proz. Acetylen, 27—28 Proz. Methan und 1,0—2,0 Proz. Äthylen.

Lanthanperchlorat, $La(ClO_4)_3$ (Cleve[125])), bildet durchsichtige, in Alkohol lösliche Nadeln.

Lanthanhypochlorit ist nicht existenzfähig. Die Angabe von Frerichs und Smith[152]) ist irrtümlich (Cleve).

Lanthanbromat, $La(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Rammelsberg[36]) (unrein), Hermann[81]), Marignac[70]), erhalten durch doppelte Umsetzung von Bariumbromat und Lanthansulfat, kristallisiert in hexagonalen Prismen. 1 Tl. ist löslich in 3,5 Tl. H_2O von 15°.

Lanthanjodat, $2La(JO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (Holzmann[65])), $La(JO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (Cleve[125]); s. auch Hermann[81])), wird durch Fällen von Lanthansalzlösungen mit Jodsäure als weißes Pulver erhalten. Schwer löslich in Wasser; aus siedender Lösung kristallisiert es in Schuppen.

Lanthanperjodat, $LaJO_5 \cdot 2H_2O$, von Cleve[125]) durch Fällen einer Acetatlösung mit Überjodsäure erhalten, ist ein weißer, mikrokristallinischer Niederschlag; in der Nitratlösung entsteht derselbe nicht.

Lanthansulfate. Im allgemeinen gleicht das Verhalten des Lanthansulfats dem des Cerosulfats; nur ist die Mannigfaltigkeit in der Hydratbildung hier weit geringer.

a) Anhydrid, $La_2(SO_4)_3$. Durch Entwässern der Hydrate oder durch Behandeln des Oxyds mit Schwefelsäure erhält man das Anhydrid als weißes, sehr hygroskopisches Pulver. Brauner und Pavliček[535, 581]) weisen nach, daß das saure Sulfat des Lanthans erst zwischen 600 und 650° vollständig zersetzt wird und daß das normale Sulfat erst bei dieser Temperatur völlig entwässert wird, aber auch schon beginnende Zersetzung erleidet (s. dagegen Jones[579, 615])) und die Bemerkungen von Brauner unter „Atomgewicht des Lanthans". Das Anhydrid löst sich in Eiswasser reichlich, nach Mosander erfordert 1 Tl. $La_2(SO_4)_3$ 6 Tl. Wasser von 2—3°; doch bilden sich wie bei den anderen Sulfaten auch hier leicht stark übersättigte Lösungen. Es wird durch sehr starkes und anhaltendes Glühen in Oxyd übergeführt, wie Marignac[53]) angibt, ist jedoch die völlige Verflüchtigung der Schwefelsäure schwieriger als bei allen anderen Sulfaten der seltenen Erden. Spez. Gew. 3,6; spez. Wärme 0,1182 (Pettersson[142])).

Elektrische Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm. t = 25°.

$^1/_6 La_2(SO_4)_3$.

Aufrecht[671])	v	33,86	67,72	135,44	270,88	541,76	1083,52
	Λ	43,58	50,30	58,49	68,89	80,93	96,26.
Ley[488])	v	32	64	128	256	512	1024
	Λ	40,86	48,74	54,95	63,40	73,08	87,84.
Muthmann[457])		40,72	47,91	54,83	63,23	73,04	87,67

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 47.$

Hexakaidekahydrat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$. Brauner u. Pavliček[535])

erhielten durch Kristallisation aus eiskalter Lösung dieses Hydrat in ganz feinen Nadeln; es ist selbst bei Temperaturen nahe 0° sehr wenig beständig.

Enneahydrat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Nach Muthmann und Rölig[455]) ist dieses Hydrat bei allen Temperaturen von 0—100° das einzig stabile. Es scheidet sich beim Erwärmen der konzentrierten Lösung des Anhydrids in Eiswasser auf 30—40° in wohlausgebildeten Kristallen aus; eine Lösung, die auf 100 Tl. Wasser 15—20 Tl. $La_2(SO_4)_3$ enthält, kristallisiert schon bei 25°. Die Kristallform gab Marignac[61]) zuerst irrtümlich als rhombisch an, später wies Descloizeaux[67]) nach, daß das Sulfat einachsig ist und dem hexagonalen System angehört. Es ist ferner kristallographisch gemessen worden von Topsöe[131]) und neuerdings von Kraus.[541]) Meist einfache Kombination von Prisma und Pyramide. Isomorph mit dem Enneahydrat des Cers. Spez. Gew. nach Topsöe 2,827, nach Nilson und Petterson[210]) 2,853, nach Kraus 2,821. Spez. Wärme nach Nilson und Pettersson 0,2093. Diamagnetisch nach St. Meyer[480]), Wills und Liebknecht.[482]) Vergl. über das Enneahydrat auch die Angaben von Holzmann[65]), Czudnowicz[74]), Zschiesche[104]), Cleve[125]), Brauner uud Pavliček.[535])

Das Enneahydrat des Lanthans ist von allen Sulfaten der seltenen Erden am schwersten löslich; seine Löslichkeit fällt — wie auch die der anderen Sulfate — mit steigender Temperatur.

Gewichtsteile $La_2(SO_4)_3$ auf 100 Tl. H_2O nach Muthmann und Rölig bei Temperaturen t:

0°	14°	30°	50°	75°	100°
3,0	2,6	1,9	1,6	1,0	0,7

Hexahydrat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Frerichs und Smith[152]) fanden, daß dieses Hydrat aus stark schwefelsaurer Lösung auskristallisiert.

Lanthanhydrosulfat (saures Lanthansulfat), Lanthanschwefelsäure. $La(SO_4H)_3$, analog dem entsprechenden Cersalz, bildet sehr feine weiße, seidenglänzende Nadeln. Die Abgabe von Schwefelsäure beginnt beim Erhitzen auf 180°; bei 280° sind nach $3\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen 95% zersetzt (Brauner und Picek[643])).

Basisches Lanthansulfat. Fällt man Lanthansulfatlösung mit Ammoniak, so entsteht ein basisches Sulfat (Frerichs und Smith[152]), Cleve[125])).

Doppelsulfate. Die Alkalidoppelsulfate des Lanthans sind, besonders im Überschusse der Alkalisulfatlösung, sehr schwer löslich. Nach Baskerville und Moß[647]) existieren Doppelsulfate vom Typus der Alaune nicht. a) Lanthankaliumsulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$. Schwerer kristallinischer Niederschlag (Hermann[81]), Cleve[125])). b) Lanthannatriumsulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (Cleve). c) Lanthanammoniumsulfat $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$, scheidet sich aus der gemischten Lösung der Komponenten in kleinen monoklinen Kristallen aus (Marignac[61]) [Messung], Cleve[125])). Das Doppelsalz ist in Wasser mäßig löslich. d) Lanthanrubidiumsulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 2H_2O$ und $3La_2(SO_4)_3 \cdot 2Rb_2SO_4$ (Baskerville und Moß[647])). e) Lanthancäsiumsulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 2H_2O$ und $3La_2(SO_4)_3 \cdot 2Cs_2SO_4$ (Baskerville und Moß). f) Lanthancerisulfat (s. unter Cerisulfat).

Lanthansulfit, $La_2(SO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Lanthanoxyd löst sich in der Kälte in wässriger schwefliger Säure und scheidet beim Erhitzen das Sulfit als weißes Pulver ab (Cleve[125])); $La_2(SO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (Großmann[699])).

Lanthandithionat, $La_2(S_2O_6)_3 \cdot 24H_2O$, aus Bariumdithionat und Lanthansulfat, leicht löslich, bildet große hexagonale Tafeln (Cleve[125]).

Lanthanselenat, $La_2(SeO_4)_3 \cdot 6H_2O$, bildet farblose Prismen (Cleve[125]); spezifisches Gewicht 3,48 (Pettersson[142]); auch mit 10 Mol H_2O kristallisierend, bildet Doppelsalze: $La_2(SeO_4)_3 \cdot K_2SeO_4 \cdot 9H_2O$, ziemlich leicht löslich in Wasser; $La_2(SeO_4)_3 \cdot Na_2SeO_4 \cdot 4H_2O$, leicht löslich in Wasser und $La_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SeO_4 \cdot 9H_2O$, leicht löslich in Wasser (Cleve).

Lanthanselenit. a) $La_2(SeO_3)_3 \cdot 9H_2O$ und $12H_2O$ aus der konzentrierten Sulfatlösung mit seleniger Säure und Alkohol, amorphes Pulver (Nilson[137]). b) $La_2(SeO_3)_3 \cdot 2SeO_2 \cdot 6H_2O$, durch Behandeln von a) mit seleniger Säure, bildet mikroskopische vierseitige Tafeln (Nilson). c) $La_2(SeO_2)_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 5H_2O$, durch Fällen der gemischten Lösungen von $LaCl_3$ und seleniger Säure mit Alkohol oder aus Lanthanhydroxyd mit seleniger Säure beim Abdampfen. Blättchen (Cleve, Nilson).

Lanthannitrat, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man große, durchsichtige Säulen. Dieselben verlieren über Schwefelsäure 5 Mol H_2O. Das Nitrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; beim Erhitzen entsteht basisches Nitrat und Oxyd (Mosander[41]), Cleve[125]). Vergl. auch Hermann[81]) und Zschiesche.[105]) Das Kristallsystem ist das trikline. Messung von Marignac.[118]) Elektrische Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm:

$^1/_3\, La(NO_3)_3$; $t = 25^0$.

Muthmann[457])	v	32	64	128	256	512	1024
	Λ	98,6	105,4	112,8	118,1	124,1	126,5

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 28.$

Doppelnitrate. Lanthanammoniumnitrat, $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$, kristallisiert in großen, monoklinen Kristallen (Marignac[118]), Descloizeaux[67]), Dufet, Bull. soc. min. **11**, 143, 215, 1888; Zeitschr. Krist. **18**, 444, 1891; Kraus[541])). Kristallographische Untersuchungen. Vollkommene Isomorphie mit den entsprechenden Cer- und Didymsalzen.

Lanthanmagnesiumnitrat, $2La(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, kristallisiert in glänzenden, farblosen Kristallen (Holzmann[65])). Hexagonal rhomboedrisch. Messung von Carius.[66]) (Siehe auch in dem Kapitel: „Abscheidung und Reindarstellung der Ceriterden.")

Lanthanphosphate. a) Orthophosphat, $LaPO_4$, fällt als amorpher Niederschlag aus, wenn man Phosphorsäure oder Dinatriumphosphat zu Lanthanacetat- oder -sulfatlösung gibt (Hermann[81]), Cleve[125])). Fällt man die Sulfatlösung mit Dinatriumphosphat, so hat der Niederschlag nach Frerichs und Smith[152]) die Zusammensetzung $La_2(HPO_4)_3$. Ouvrard[327]) erhielt das Orthophosphat kristallisiert durch Zusammenschmelzen des Oxyds mit Kaliummetaphosphat, isomorph mit dem entsprechenden Cersalze, ebenso Grandeau (Ann. chim. phys. [6] **8**, 193; J. B. 1886, 357). Durch Absättigen von Kaliumpyro- oder -orthophosphat mit Lanthanoxyd bei Rotglut erhielt Ouvrard das Doppelphosphat $2La(PO_4) \cdot K_3PO_4$; spez. Gew. 3,5 bei 20^0. b) Pyrophosphat, $LaHP_2O_7 \cdot 3H_2O$. Natriumpyrophosphat fällt aus Lanthansalzlösungen einen Niederschlag, der sich wieder auflöst. Aus der Lösung kristallisieren Nadeln des Pyrophosphats. (Cleve). Durch Zusammenschmelzen von Lanthanoxyd mit Phosphorsalz erhielt Wallroth (Bull. soc. chim. [2] **39**, 316; J.-B. 318, 1883) das Doppelsalz $LaNaP_2O_7$, isomorph mit dem entsprechenden Cersalze (s. auch Ouvrard). c) Metaphosphat, $La(PO_3)_3$ er-

hielten Frerichs und Smith durch Fällung des Sulfats mit Natriummetaphosphat (?), während Johnsson[337]) das saure Metaphosphat $La_2O_3 \cdot 5P_2O_5$ durch Auflösen des Sulfats in geschmolzener Metaphosphorsäure gewannen.

Lanthanphosphit, $La_2(HPO_3)_3$, erhielten Frerichs und Smith als weißen Niederschlag.

Lanthanarsenit, $La_2(HAsO_3)_3$. Kristallinisches Pulver aus La_2O_3 und As_2O_3 (Frerichs und Smith).

Lanthanarseniat, $La_2(HAsO_4)_3$. Gelatinöser Niederschlag (Frerichs und Smith).

Lanthancarbonate, $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $3H_2O$, $1H_2O$. Lanthansalze werden durch Alkalicarbonate gelatinös gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° hat der Niederschlag nach Hermann die Zusammensetzung $La_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$. Läßt man ihn in Berührung mit der Flüssigkeit, so verwandelt er sich in glänzende Schuppen (Mosander). Dieselben erhält man auch, wenn man CO_2 durch in Wasser suspendiertes Lanthanhydroxyd leitet (Cleve[125])). In der Natur kommt das Lanthancarbonat als Lanthanit vor $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, während der Hamartit nach Nordenskiöld ein Fluorcarbonat ist.

Lanthankaliumcarbonat, $La_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 12H_2O$. Gießt man eine Lanthanchloridlösung in eine 50proz. K_2CO_3-Lösung, so löst sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder auf; beim Verdünnen der Lösung kristallisiert das Doppelcarbonat in glänzenden verfilzten Nadeln. Durch Wasser wird dasselbe zersetzt.

Lanthannatriumcarbonat, $2La_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 20H_2O$, scheidet sich beim Eintragen einer konzentrierten Lanthansalzlösung in kalt gesättigte Sodalösung als dichter gelatinöser Niederschlag ab.

Lanthanammoniumcarbonat, $La_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$. Trägt man eine Lanthanchloridlösung in eine 20proz. Ammoniumcarbonatlösung ein, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der allmählich kristallinisch wird.

Hiller, Inaug.-Diss. Berlin 1904. „Zur Kenntnis der Ceriterden (R. J. Meyer[672])).

Lanthanborat, $3La_2O_3 \cdot B_2O_3$ (?), erhielt Nordenskiöld[77]) bei der Darstellung des kristallisierten Lanthanoxyds als Nebenprodukt. Vergl. Cleve.[125])

Lanthanchromat, $La_2(CrO_4)_3 \cdot 8H_2O$, fällt als schwerlöslicher gelber kristallinischer Niederschlag aus Lanthansalzlösungen mit Kaliumchromat aus (Cleve[125])).

Lanthanmolybdat. Frerichs und Smith geben dem aus Lanthansalzlösungen mit Ammoniummolybdat gefällten Niederschlage die Zusammensetzung $La_2H(MoO_4)_6$.

Lanthanwolframat. Durch Auflösen von Lanthanoxyd und Wolframsäure in geschmolzenem Natriumwolframat erhielt Högbom[250]) das Doppelsalz $Na_8La_2(WO_4)_7$; verwendete man statt des Wolframats Chlornatrium in der Schmelze, so resultierte die Verbindung $Na_6La_4(WO_4)_9$. — Rogers und Smith[683]) beschrieben folgende Doppelsalze als unlösliche, amorphe Verbindungen, die durch Kochen von Lanthanhydroxyd mit Ammoniumparawolframatlösung erhalten werden: $2(NH_4)_2O \cdot La_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 16H_2O$; $5BaO \cdot La_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 16H_2O$; $5Ag_2O \cdot La_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 4H_2O$.

Lanthansilicowolframate. Wyrouboff hat ein neutrales, ein basisches und ein saures Silicowolframat des Lanthans dargestellt, analog den entsprechenden Cersalzen.[408])

Lanthanformiat, $La(CHO_2)_3$, fällt als weißes kristallinisches, sehr schwer lösliches Pulver aus. 1 Tl. löst sich in 421 Tl. Wasser (Cleve[125]).

Lanthanacetat, $La(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, kristallisiert aus sirupösen Lösungen in dünnen Prismen. (Czudnowicz[74]), Cleve[125]), Behrens[550])). — Fällt man eine Lösung von Lanthanacetat in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man einen schleimigen Niederschlag von basischem Acetat; bringt man auf den ausgewaschenen Niederschlag etwas festes Jod, so färbt sich allmählich die ganze Masse dunkelblau, wie Jodstärke. (Damour[62])). Bei Verwendung von Lanthannitrat tritt die Reaktion nicht ein, auch nicht, wenn man die Acetatlösung siedend fällt. Nach W. Biltz[651]) ist die Reaktion an den Kolloidcharakter des Niederschlags gebunden und die Jodverbindung ist als Adsorptionsverbindung aufzufassen. Die Erscheinung ist häufig zur Identifizierung des Lanthans benutzt worden; doch ist die Reaktion unsicher, sobald das Lanthan in Mischung mit anderen Stoffen vorliegt.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von Job[602]), daß Lanthan gerade so wie Ceroacetat (s. unter Cerperoxydverbindungen) als Sauerstoffüberträger dienen kann, indem es in einer Lösung von Kaliumcarbonat die Oxydation des Hydrochinons beschleunigt; diese katalytische Einwirkung weist auf die Existenzmöglichkeit einer höheren Oxydationsstufe des Lanthans hin.

Elektrische Leitfähigkeit in reziproken Ohm:

$t = 25^0$; $\frac{1}{3} La(H_3C_2O_2)_3$.

Aufrecht[671])	v	33,39	66,78	133,56	267,12	534,24	1068,48
	Λ	43,25	51,22	59,66	69,25	77,30	86,92.
Ley[488])	v	32	64	128	256	512	1024
	Λ	46,95	55,86	64,8	73,8	82,0	89,5.

Lanthanoxalat, $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9(10, 11)H_2O$, fällt aus neutralen und sauren Lösungen durch Oxalsäure oder Alkalioxalate als weißer käsiger Niederschlag, der kristallinisch wird. Lanthanoxalat scheint unter allen Oxalaten der seltenen Erden am leichtesten löslich in Säuren zu sein. Nach Brauner[449]) lösen 100 ccm n-Schwefelsäure 0,256 g. $La_2(C_2O_4)_3$ bei 20^0; 100 Tl. HNO_3 vom spez. Gew. 1,116 lösen bei 16^0 nach v. Schéele[468]) 2,691 g, 100 Tl. HNO_3 vom spez. Gew. 1,063 bei 15^0 0,799 g $La_2(C_2O_4)_3$. Auch in Ammoniumoxalatlösung ist Lanthanoxalat in der Hitze in höherem Grade löslich als die Oxalate der anderen Erden. Die Zusammensetzung des gefällten Oxalats scheint einigermaßen von der Temperatur des Waschwassers abhängig zu sein; es scheint unter Umständen gewisse Mengen basischen Oxalats oder auch freie Oxalsäure einschließen zu können (siehe Brauner und Pavlìček[581])). Der Kristallwassergehalt wurde von Czudnowicz[74]) und von Cleve[125]) zu 9 Molekülen angenommen, Power und Shedden[516]) finden in allen Oxalaten der Ceriterden 10 Mol H_2O, Brauner und Pavlìček halten 11 Mol für sehr wahrscheinlich. Außerdem konnten sie aus schwefelsaurer Lösung ein Oxalat mit 7 Mol H_2O isolieren. Kristallographische Untersuchung von Wyrouboff[539]), isomorph mit Ceroxalat.

Im Lanthanoxalat wird leicht ein Teil der Oxalatreste durch andere Säurereste ersetzt. Fällt man es aus konzentriert saurer Lösung, so enthält der Niederschlag stets Oxalochlorid, -nitrat etc. Job[436]) stellte durch Kristallisation des Oxalats aus konzentrierter Chlorwasserstoffsäure das kristallisierte Oxalochlorid $La \cdot C_2O_4Cl$ dar, welches durch Wasser in Oxalat und Chlorid zersetzt wird. Beim Glühen hinterläßt es das Oxychlorid LaOCl.

Lanthansuccinat, $La_2(C_4H_4O_4)\cdot 5H_2O$. Lanthansalzlösungen werden durch Ammoniumsuccinat gefällt. Feine Nadeln, die in Wasser und im Überschusse des Fällungsmittels fast unlöslich sind, löslich dagegen in freier Bernsteinsäure (Czudnowicz[74]), Cleve[125]); vergl. auch Behrens[550]), R. J. Meyer[592, 593])).

Lanthantartrat, $La_2(C_4H_4O_6)_3\cdot 3H_2O$, durch Fällung einer Acetatlösung mit Weinsäure erhalten, ist löslich im Überschusse des Fällungsmittels und in Ammoniumtartrat (Czudnowicz[74]), Cleve[125])).

Lanthancitrat, $La_2(C_6H_5O_7)_3\cdot 7H_2O$, wird mit Natriumcitrat als voluminöser Niederschlag gefällt, im Überschusse des Fällungsmittels löslich. (Czudnowicz).

Lanthanbenzoat, Lanthanhippurat (s. Czudnowicz[74])).

Lanthanacetylacetonat, $La(C_5H_7O_2)_3$, entsteht beim Schütteln einer erwärmten alkoholischen Lösung des Ketons mit frisch gefülltem Lanthanhydroxyd. Kleine, weiße Nadeln (Hantzsch und Desch[595])). Läßt sich auch aus wässriger Lösung mit 3 Mol H_2O erhalten. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 185° (W. Biltz[660])).

Erkennung und Bestimmung des Lanthans. Für die Identifizierung des Lanthans kommt nur die von Damour entdeckte, unter „Lanthanacetat" beschriebene Reaktion mit Jod in Betracht; doch ist dieselbe unzuverlässig, besonders bei Gegenwart anderer Erden. Mikroskopischer Nachweis (siehe Pozzi-Escot[486]), Behrens[550]), R. J. Meyer[592, 593])).

Zur Erkennung selbst sehr geringer Mengen von Lanthan bedient man sich des photographierten Funkenspektrums oder besser noch des Bogenspektrums, dessen violetter und ultravioletter Teil besonders charakteristische Linien aufweist. — Eine direkte quantitative Bestimmung des Lanthans ist bei Gegenwart der anderen Ceriterden nicht ausführbar.

Einheitlichkeit des Lanthans. Aus reinen Lanthansalzen ergibt sich nach Brauner und Pavlíček[581]) für Lanthan das Atomgewicht 139,04. Im Jahre 1882 hatte Brauner[225]) konstatiert, daß bei der Fraktionierung von Didym und Lanthan mit Ammoniak Zwischenfraktionen mit etwas höherem Atomgewicht (bis 140,6) erhalten werden, die auf einen Begleiter des Lanthans hinwiesen, während Cleve[232]) die Existenz einer neuen Erde zwischen Didym und Lanthan leugnete. Schützenberger[387]) will durch Schmelzen der Nitrate mit Kaliumnitrat ein Spaltungsprodukt des Lanthans mit niedrigerem Atomgewicht erhalten haben; doch dürften diese Fraktionen Yttererden enthalten haben. Brauner und Pavlíček halten neuerdings die Existenz eines fremden, dem Lanthan nahestehenden Elements mit höherem Atomgewicht für möglich. Die Frage kann nur durch vergleichende spektrographische Studien entschieden werden.

Spektrum des Lanthans. Funkenspektrum (Thalén[121]), Bunsen[132]), Bettendorf[342]), Forsling[462]), Crookes[474]), Lohse[599])). Von 4000 bis 4700 AE im ultravioletten Teile (Exner und Haschek).

Bogenspektrum (Exner und Haschek). „Die Wellenlängen der Bogenspektra" I u. II. Leipzig u. Wien 1904 bei Franz Deuticke (der ultraviolette Teil). Rowland, A preliminary table of solar spectrum wavelengths. Chicago 1896. (Nur die intensivsten Linien.)

Kellner[673]) von 2500—5600 AE, Wolff[696]) von 2500—5700 AE.

Über die Kathodolumineszenzspektra des Lanthanoxyds und seiner Salze siehe in dem einleitenden Kapitel: „Die spektralanalytische Untersuchung" (vergl. auch Crookes[310]), Bettendorf[354]), Muthmann u. Baur[509]), Baur und Marc[547])). Als Resultat ergibt sich, daß Lanthanoxyd und Lanthansalze unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen im Vakuum nur dann ein charakteristisches Licht mit diskontinuierlichem Spektrum ausstrahlen, wenn geringe Mengen bunter Erden zugegen sind. Es wäre demnach das Fehlen der Lumineszenz ein Kriterium für die Reinheit der Lanthanpräparate.

Didym.

Geschichtliches. Im Jahre 1842 isolierte Mosander[41]) eine neue Erde aus den von Cer befreiten Ceriterden, die bis dahin den Namen Lanthan führten. Die Bezeichnung „Didym" von „δίδυμοι", Zwillinge, abgeleitet, deutet das ständige Zusammenvorkommen dieser Erde mit dem Lanthan.*) Zweifel an der Einheitlichkeit des Didyms wurden schon früh ausgesprochen, zuerst von Mosander selbst, dann von Marignac[58]) im Jahre 1853 und von Cleve[153]) 1878; sie verstummten auch nicht, nachdem Lecoq de Boisbaudran das Samarium im Jahre 1879 aus den Didymerden abgeschieden hatte (siehe z. B. Brauner[225])). Maßgebend hierfür war in erster Linie die Inkonstanz der Eigenschaften (wechselnde Farbe, Superoxydgehalt) des sogenannten Didymoxyds und die vielfach widersprechenden spektroskopischen Befunde bei Didymsalzen verschiedener Provenienz. Im Jahre 1885 spaltete Auer v. Welsbach das Didym in zwei Bestandteile, das Praseodym und Neodym. Dieser Erfolg ist, wie bereits in der historischen Einleitung hervorgehoben wurde, der erschöpfenden Durchführung einer neuen Fraktioniermethode zu danken. Hatte man bis dahin vorwiegend „basische" Methoden zur Aufarbeitung der seltenen Erden benutzt, gegen die das Didym sich wie ein einheitlicher Stoff verhält, so ging Auer v. Welsbach mit der Einführung der Doppelnitratmethode zur fraktionierten Kristallisation verhältnismäßig leicht löslicher Salze über, ein Verfahren, das bei den am schwersten trennbaren Erdgemengen, wie auch die neuesten Erfahrungen bestätigen, eine feinere Differenzierung gestattet, als die Scheidung nach den Basizitätsunterschieden.

Atomgewicht des Didyms.

Was seit der Entdeckung des Didyms durch Mosander im Jahre 1842 bis zu seiner vollständigen Spaltung durch Auer v. Welsbach im Jahre 1885, als Didym oder als Verbindungen desselben beschrieben wurde, war in allen Fällen ein Gemisch von Praseodym und Neodym, in vielen Fällen aber noch von Samarium, Europium und enthielt sicher in einigen Fällen noch Yttrium sowie die Komponenten des Erbiums, wobei es nicht immer von Lanthan frei war. In überwiegender Menge war in allen alten Didympräparaten das Neodym enthalten. So enthält das Didym des Cerits, nach Brauner, 78,8 Proz. Neodym, nach Muthmann und Stützel enthalten die

*) Vergl. den Einwand, den Wöhler gegen die Wahl des neuen Namens machte: „Es ist in dem Klang für ein deutsches Ohr sozusagen etwas Kindisches, etwas Läppisches" und die Antwort von Berzelius im Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler; herausgegeben von O. Wallach. Leipzig 1901 bei Wilhelm Engelmann. Bd. II, S. 320 u. 321.

Ceritmineralien das Neodym und Praseodym im fast konstanten Verhältnis von 2 : 1.

Für das „Atomgewicht“ des Didyms wurde eine Zahl von der Größenordnung 144 angenommen und seine Hauptverbindungen wurden als der Verbindungsform RX_3 entsprechend zusammengesetzt angesehen, vorzugsweise aus dem Grunde, daß die spezifische Wärme des Didymmetalls, mit dieser Zahl multipliziert, die Atomwärme 6,63 ergibt. Ich halte dieselbe für etwas zu hoch, weil sich das eine höhere spezifische Wärme besitzende Yttrium durch bloßes Umkristallisieren des Sulfats mit $8H_2O$ nur unvollständig entfernen läßt. Aber auch die Analogien mit anderen Erdelementen waren für die Annahme der Verbindungsform RX_3 maßgebend.

Da die „Atomgewichtsbestimmungen“ des Didyms jetzt nur ein historisches Interesse besitzen, so führe ich hier nur in kürzester Übersicht die erhaltenen Resultate an.

Übersicht:

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Di =
Marignac[1])	1849	$Di_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	148,8
Marignac[2])	1853	$Di_2(SO_4)_3 : Di_2O_3$	143,57
		$DiCl_3 : 3AgCl$	144,0
Hermann[3])	1861	$Di_2(SO_4)_3 : Di_2O_3$	142,67
		$DiCl_3 : 3AgCl$	142,21
Zschiesche[4])	1869	$Di_2(SO_4)_3 : Di_2O_3$	141,21
Erk[5])	1870	$Di_2(SO_4)_3 : Di_2O_3 : 3BaSO_4$	142,67
Cleve[6])	1874	$Di_2O_3 : Di_2(SO_4)_3$	147,02
Brauner[7])	1882	$Di_2O_3 : Di_2(SO_4)_3$	146,58
Brauner[8])	1882	$Di_2O_3 : Di_2(SO_4)_3$	145,39
Brauner	1883	weist die zusammengesetzte Natur des Didyms nach, denn er erhielt:	
		als Minimum:	142,64
		als Maximum:	149,46
Cleve[9])	1883	$Di_2O_3 : Di_2(SO_4)_3$ I. Serie	142,46
		II. Serie	142,45
Cleve		leugnet die Existenz eines neuen Elements zwischen Lanthan und Didym	
Bauer[10])		$Di_2O_3 : Di_2(SO_4)_3$	142,89

(Literatur S. 359.) Brauner.

Seit Auers Entdeckung gibt es eine „Chemie des Didyms“ nicht mehr; man wird daher in einem modernen Handbuche darauf verzichten, die zahlreichen älteren Angaben über Didymverbindungen wiederzugeben, zumal die Chemie des Praseodyms und Neodyms heute bis zu einem gewissen Grade ausgebaut ist.

Immerhin ist das bisher noch nicht in dem Maße der Fall, daß die Literatur über das Didym völlig entbehrlich wäre. Aus diesem Grunde folgen an dieser Stelle einige Literaturnachweise:

Das Metall: Marignac[58]), Hillebrand und Norton[133]), Hillebrand[140]). Die wichtigsten Abhandlungen über die Didymsalze: Marignac[58]), Frerichs und Smith[152]), vgl. hierzu Cleve[153]) und Frerichs und Smith[154]). — Cleve[126]), Brauner[224, 225]), Cleve. (Ausführliche Monographie über die nunmehr von Samarium freien Didymverbindungen.)[260])

Oxyd. Spezielle Angaben über die Eigenschaften des Oxyds, Färbung, Superoxydgehalt usw. Marignac[58]), Cleve[126]), Brauner[225]), Cleve[260]), Lecoq de Boisbaudran[345]), Marc[575]), R. J. Meyer und Koß.[586]) Diskontinuierliches Flammenspektrum des Oxyds: Bahr[95]), Bahr und Bunsen[98]), Haitinger[348]), siehe unter Spektrum des Neodyms und in dem Kapitel über „Spektralanalytische Untersuchung".

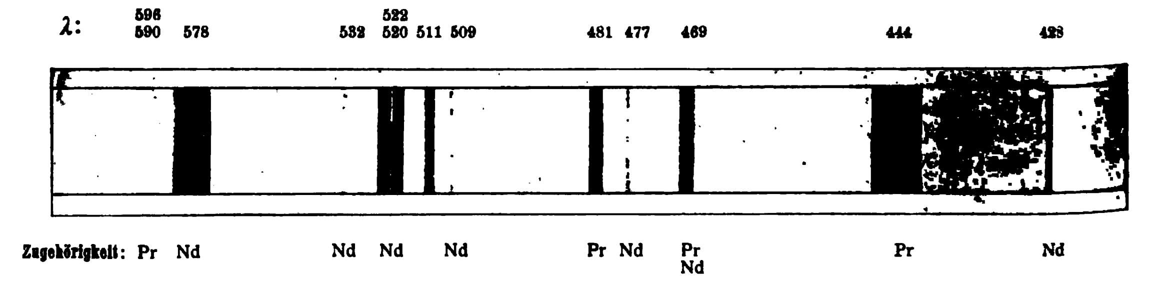
Spektra des Didyms. Über das Absorptionsspektrum des Didyms existieren eine außerordentlich große Anzahl von Untersuchungen. Soweit dieselben sich auf die Änderungen beziehen, die die Ausbildung des Spektrums nach Lage und Intensitätsverteilung der Banden mit wechselnder Konzentration, mit wechselndem Lösungsmittel und wechselndem Säurerest im gelösten Didymsalze erfährt, sind sie bereits in dem Kapitel: „Die spektralanalytische Untersuchung" namhaft gemacht worden.

Absorptionsspektrum: Gladstone[63]), Bahr und Bunsen[98]), Erk[106]), Bunsen[132]), Bührig[135]), Delafontaine[159]), Soret[172]), Lecoq de Boisbaudran[174]), Thalén[234]), Lommel[257]), Crookes[274]), Humpidge[281]), Hartley[282]), Thom'pson[305, 353]), Bettendorf[342]), Dimmer[430]), Demarçay[443]), Boudouard[446]), Forsling.[359, 360]) Die exaktesten Wellenlängenbestimmungen im Didymspektrum sind die von Forsling ausgeführten; seine Untersuchungen berücksichtigen die Änderungen mit der Konzentration und erstrecken sich auf Chlorid, Nitrat und Sulfat; sie beziehen sich sowohl auf das optische als auf das ultraviolette Gebiet des Spektrums.

Spezielle Beobachtungen über die Änderungen im Didymspektrum: Bunsen[100]), Smith und Lecoq de Boisbaudran[174]), Becquerel[270]), Muthmann und Stützel[476]), Demarçay[443]), Forsling[359]), Liveing[504]), Waegner[619]), Purvis[625]), Aufrecht.[671]) Über die Theorie von Krüß und Nilson, siehe im Kapitel über Spektralanalyse und in der historischen Einleitung.

Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Didymreaktion ist eine sehr hohe. Zahlenmäßige Angaben hierüber siehe bei Zschiesche[104]) und Bührig.[135]) Genaue Angaben lassen sich jedoch nicht machen, da die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion naturgemäß in hohem Maße von der Optik des Spektralapparates abhängt.

Schematisch wiedergegeben bietet sich dem Auge bei Betrachtung des Didymspektrum in verdünnter Lösung folgendes Bild:



Funkenspektrum. Kirchhoff[84]), Thalén[121]), Bunsen[132]), Thalén[335]), Forsling[462]), Lohse.[434])

Praseodym.

Historisches, siehe in der historischen Einleitung und unter Didym. Entdeckt von Auer v. Welsbach[259]) im Jahre 1885.

Allgemeine Charakteristik. Das Praseodym bildet ein Oxyd Pr_2O_3, ein Dioxyd PrO_2 und ein intermediäres Oxyd der wahrscheinlichen Zusammensetzung Pr_6O_{11}. Die Salze leiten sich vom dreiwertigen Praseodym ab und sind nach Zusammensetzung und Kristallform denen des Cers, Lanthans und Neodyms in den meisten Fällen analog. Die Farbe der Salze ist intensiv lauchgrün. Ihre Lösung zeigt ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum, aus nur 5 Banden bestehend, und zwar λ 596, 590, 481, 469, 444. Ob das dem Dioxyd entsprechende vierwertige Praseodym Salze zu bilden vermag, ist nicht sicher. Es ist seinem ganzen Verhalten nach am ehesten dem Mangansuperoxyd vergleichbar, wenn auch unbeständiger.

Atomgewicht des Praseodyms, Pr = 140,97.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Praseodym tritt in den zwei Verbindungsformen PrX_3 und PrX_4 auf.

Für das Praseodym nehmen wir das Atomgewicht von der Größenordnung 141, welches gleich dem Dreifachen des ersten H-Äquivalents 47 und dem Vierfachen des zweiten H-Äquivalents 32,5 gleich ist, aus folgenden Gründen an:

1. Das Verhalten der Salze des Praseodyms in wässrigen Lösungen zeigt, daß in denselben das dreiwertige Kation $Pr^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten ist (Brauner und Švagr). Das ebullioskopische Verhalten der Lösung des Praseodymchlorids in Nichtelektrolyten bestätigt ebenfalls unser Atomgewicht (Brauner).

2. Einige Verbindungen des Praseodyms, vor allem das Sulfat-Oktohydrat, sind isomorph mit den analogen Verbindungen anderer, unzweifelhaft dreiwertiger Erdelemente.

Es war bisher nicht möglich, die Eigenschaften des Praseodyms und seiner Verbindungen als periodische Eigenschaften des Atomgewichts 141 in normaler Weise auszudrücken.

Näheres siehe in der Einleitung S. 167.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Auer von Welsbach[1]), 1885, führt bei Gelegenheit der Entdeckung dieses Elements als eines Bestandteils des alten Didyms an, daß er für das-

selbe nach der Methode von Bunsen, das Atomgewicht Pr = 143,6 erhalten habe. Wie Brauner[2]) zuerst gezeigt hat, liegt in dieser Arbeit offenbar eine Verwechslung der Atomgewichte des Praseodyms und des Neodyms vor, für welches letztere Welsbach das Atomgewicht Nd = 140,8 anführt. Auer v. Welsbach hat demnach offenbar Pr = 140,8 gefunden.

2. Brauner[2]), 1898 (März), gibt in seiner ersten diesen Gegenstand betreffenden Mitteilung an, daß er durch Analyse des Oxalats und durch Synthese des Sulfats, dreizehn, zwischen 140,84—141,19 schwankende Zahlen erhielt, im Mittel Pr = 140,95. Das Praseodymmaterial wurde zuerst von Shapleigh durch Umkristallisieren der Ammoniumdoppelnitrate von Neodym vollständig und von Lanthan zum größten Teile befreit. Die letzte Menge von Lanthan wurde von Brauner durch Schmelzen mit Salpeter, Erschöpfen des Pr_2O_4 durch Ammoniumnitrat und Fraktionieren mit Ammoniak und Oxalsäure entfernt.

3. Jones[3]), 1898 (Mai), benutzte, wie Brauner, ebenfalls ein von Shapleigh fraktioniertes Material, welches noch als Ammoniumdoppelnitrat weiter gereinigt wurde. Das höhere schwarze Oxyd, nach Welsbach Pr_4O_7, wurde durch Glühen im Wasserstoffstrome zu Pr_2O_3 reduziert. Das letztere wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in das Sulfat umgewandelt, von welchem Jones annimmt, daß es normal zusammengesetzt ist, d. i. neutral und wasserfrei ist, ohne es aber zu beweisen.

Es wurden 12 Versuche ausgeführt, wobei 0,5250—0,8665 g Pr_2O_3 verwendet und 0,9085—1,4990 g $Pr_2(SO_4)_3$ erhalten wurde. Daraus ergibt sich das Atomgewicht im Mittel zu Pr = 140,46 (Minimum = 140,38, Maximum = 140,54).

4. Von Schéele[4]), 1898 (Juli), reinigte sein Material ebenfalls zuerst durch Umkristallisieren des Ammoniumdoppelnitrats. Dann wurde noch das Oxalat aus Salpetersäure umkristallisiert. Das höhere Oxyd PrO_2, fälschlich Superoxyd genannt, wurde durch Wasserstoff in einem Platintiegel zu Pr_2O_3 reduziert, doch bemerkt Schéele, daß man auf diese Weise nicht vollständig konstantes Gewicht erhalten konnte, offenbar wegen partieller Oxydation des Oxyds bei der Abkühlung. Das Oxyd wurde dann in Salpetersäure gelöst und durch Abdampfen mit Schwefelsäure in das Sulfat $Pr_2(SO_4)_3$ umgewandelt.

a) Vier vorläufige Versuche lieferten Zahlen, welche zwischen Pr = 140,20 bis 140,79 schwankten.

b) Schéele versuchte das Atomgewicht in der Weise zu bestimmen, daß er das Oxalat einerseits in das Oxyd und dieses in das Sulfat überführte, andererseits im Oxalat durch Permanganat den Gehalt an C_2O_3 ermittelte. Die erhaltenen Zahlen schwankten zwischen Pr = 139,72—140,15.

c) Das schwarze Oxyd wurde bei Weißglut in einem Rohre reduziert und das Oxyd Pr_2O_3 durch Synthese in das Sulfat übergeführt. Es wurden 5 Versuche ausgeführt, wobei 0,5183—0,7834 g Pr_2O_3 verwendet und 0,8967—1,3550 g $Pr_2(SO_4)_3$ erhalten wurde. Daraus ergaben sich als Atomgewicht zwischen 140,43—140,59 schwankende Zahlen, im Mittel

$$Pr = 140,53$$

(im Original steht 140,40, wobei S = 32,0 angenommen wird).

Der Verfasser hat leider keinen Beweis geliefert oder zu liefern versucht,

daß das von ihm erhaltene Sulfat in der Tat die normale Zusammensetzung besitzt, d. h. daß es neutral und wasserfrei ist.

5. Brauner[5]), 1901, veröffentlichte eine etwas eingehendere Mitteilung über das Atomgewicht des Praseodyms, ohne jedoch analytische Einzelheiten zu publizieren.

Ich benutzte die vorliegende Gelegenheit, um hier über diese bisher unveröffentlichte langwierige, zwischen den Jahren 1897—1900 ausgeführte Untersuchung etwas eingehender zu berichten.

Das Praseodymmaterial wurde nach den schon oben unter 2. erwähnten Methoden so intensiv gereinigt, wie dies bisher kein einziger Forscher getan hatte, und das Studium des Absorptions- und des Funkenspektrums bewies, daß es vollständig frei von fremden Erden war.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Praseodyms wurden vier Methoden benutzt, welche auf der Ermittelung der folgenden vier Verhältnisse beruhten:

A) $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Pr_2O_3$,
B) $Pr_2(SO_4)_3 : Pr_2O_3$,
C) $Pr_2O_3 : 3C_2O_3$ im Oxalat und
D) $Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$ (Synthese).

In allen vier Fällen ging man entweder vom Praseodymoxyd aus oder gelangte zu demselben.

Ich versuchte zunächst, wie dies später auch Jones und Schéele getan haben, das Oxyd Pr_2O_3 durch Reduktion des durch starkes Glühen des Oxalats erhaltenen schwarzen Oxyds $Pr_{10}O_{18}$ im Wasserstoff bei Gelbglut zu erhalten, doch fand ich, daß das so reduzierte Oxyd stets zu schwer ist, wenn es auch rein hellgrün ist, wahrscheinlich infolge der Anziehung von Wasserdampf, eventuell auch von Kohlensäure aus der Luft. Es wurde deshalb in dem schwarzen höheren Oxyd die Menge des Pr_2O_3 mittels meiner Modifikation der Bunsenschen jodometrischen Methode indirekt bestimmt. Die beim Wägen beobachteten Vorsichtsmaßregeln waren dieselben wie bei der Bestimmung der Atomgewichte des Lanthans (siehe daselbst 19.) und des Cers (siehe daselbst 19. und 20.).

A) Analyse des Sulfat-Oktohydrats. Das Sulfat wurde zunächst entwässert, gewogen (für B), dann vorsichtig zur stärksten Gelbglut lange Zeit erhitzt, bis das Sulfat vollständig zersetzt wurde und das höhere schwarze Oxyd wurde jodometrisch analysiert.

$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ g	Pr_2O_3 g	Atomgew. Pr =
1,29269	0,59747	141,13
1,27990	0,59137	141,04
	Mittel:	141,09

Diese Zahl ist aus irgendeinem unbekannten Grunde zu hoch.

B) Analyse des wasserfreien Sulfats. Das Sulfat in A) wurde bei 500° entwässert und wie oben analysiert.

$Pr_2(SO_4)_3$ g	Pr_2O_3 g	Atomgew. Pr =
1,03242	0,59747	140,96
1,02193	0,59137	140,94
	Mittel:	140,95

C) Analyse des Oxalats. In einem Teile des gleichmäßig gemischten und gesiebten lufttrockenen Oxalats wurde durch Glühen und jodometrische Ana-

lyse des erhaltenen schwarzen Oxyds der Prozentgehalt an Pr_2O_3 bestimmt. In einem anderen Teile wurde durch Titration mittels Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung der Prozentgehalt an C_2O_3 ermittelt. Um die Frage betreffend die Einheitlichkeit des Praseodyms zu prüfen, wurden die Versuche mit verschiedenen, durch sukzessives Schmelzen mit Salpeter erhaltenen Fraktionen ausgeführt.

a) Fraktion 2 ergab 45,183 Proz. Pr_2O_3 und 29,581 sowie 29,581 Proz. P_2O_3. Aus den beiden identischen Verhältnissen $Pr_2O_3 : 3C_2O_3 = 45,183 : 29,581$ ergeben sich die Atomgewichte Pr = 140,96 und 140,96.

b) Fraktion 3 ergab 45,142, 45,098, 45,045, 45,102 und 45,063 Proz. Pr_2O_3, im Mittel 45,090 Proz. Pr_2O_3. Ferner wurde gefunden 29,499, 29,593, 29,532 und 29,511 Proz. C_2O_3. Aus dem Verhältnis 45,090 Pr_2O_3 : 25,517 C_2O_3 ergibt sich das Atomgewicht Pr = 140,98.

c) Fraktion 4 ergab 45,032 und 45,123 Proz. Pr_2O_3, im Mittel 45,0775 Proz. Pr_2O_3, ferner 29,503 und 29,483, im Mittel 29,493 Proz. C_2O_3. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Pr = 141,07.

d) Fraktion 5 ergab 45,136 Proz. Pr_2O_3, ferner 29,565 und 29,562, im Mittel 29,5635 Proz. C_2O_3. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Pr = 140,89.

Gibt man den aus verschiedenen Fraktionen erhaltenen Atomgewichtsbestimmungen je das der Anzahl von Versuchen entsprechende „Gewicht“: 140,96 (3), 140,98 (8), 141,07 (4) und 140,89 (3), so erhält man als Mittel dieser Reihe C) das Atomgewicht Pr = 140,98.

D) Synthesen des wasserfreien Sulfats. Im lufttrockenen und gesiebten, vollkommen homogenen Oxalat wurde wie in C) zunächst der Gehalt an Pr_2O_3 bestimmt. Dann wurden andere, genau gewogene Portionen desselben Oxalats im Platintiegel vorsichtig verbrannt, der Rückstand stark geglüht und im Wasserstoffstrom reduziert. Das (stets zu schwere, s. oben) aber nicht genau gewogene Oxyd Pr_2O_3, dessen wahres Gewicht aus den Daten der jodometrischen Analyse berechnet wurde, wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt. Ein eingehendes, auf viele, mannigfach wiederholte Versuche gestütztes Studium zeigte, daß das Sulfat, selbst beim Erhitzen auf 500—600° noch Spuren von saurem Sulfat zurückhält. Durch Erhitzen in einer, aus den Dissoziationsprodukten von Ammoniumcarbonat bestehenden Atmosphäre läßt sich der größte Teil dieser „halbgebundenen“ Schwefelsäure entfernen, doch muß der dabei angezogene Wasserdampf durch mehrstündiges Erhitzen auf 500—600° wieder entfernt werden. Unterläßt man dies, so erhält man ein zu niedriges Atomgewicht. Das wasserfreie Sulfat wurde in einer Weise über Phosphorpentoxyd in ein Wägeglas eingeschlossen, wodurch eine Wasserdampfanziehung bis zur vollendeten Wägung gänzlich ausgeschlossen war und die geringe Menge „halbgebundene“ Schwefelsäure wurde in der beim Lanthan unter 19. beschriebenen Weise volumetrisch bestimmt, unter Anwendung einer neutralen Praseodymsulfatlösung als Vergleichsnormal.

In den folgenden Versuchen 1—4 enthielt das verwendete Praseodymoxalat a) 44,9506 und b) 44,9623, im Mittel 44,9565 Proz. Pr_2O_3. In Versuch 5 betrug der Gehalt an Pr_2O_3 45,136 Proz., endlich in dem mit größter Genauigkeit ausgeführten Versuch 6 a) 44,9935 und b) 44,9950, im Mittel 44,9943 Proz. Pr_2O_3.

Nr. des Vers.	Oxalat g	Pr_2O_3 Proz.	Pr_2O_3 g	$Pr_2(SO_4)_3$ g	Proz. Pr_2O_3 im Sulfat	Atomgew. Pr
1	1,63178	44,9565	0,73359	1,26782	57,863	140,91
2	1,44298	44,9565	0,64871	1,12059	57,890	141,09
3	1,64832	44,9565	0,74103	1,28051	57,870	140,96
4	1,62144	44,9565	0,72894	1,25972	57,865	140,92
5	0,81220	45,136	0,36559	0,63350	57,867	140,94
6	1,83954	44,9943	0,82769	1,43024	57,871	140,96
				Mittel:	57,871	140,96

In den einzelnen ausgeführten sechs Versuchen mußten, um das wahre Gewicht des wasserfreien Sulfats zu erhalten, für die überschüssige, in der Form von saurem Sulfat anwesende „halbgebundene“ Schwefelsäure die folgenden Korrektionen angebracht werden:

Versuche 1) —0,00163 g, 2) 0,00081 g, 3) —0,00008 g, 4) —0,00070 g 5) 0,00000 g, 6) —0,00008 g.

Um den Beweis zu liefern, daß man durch Erhitzen des Sulfats entweder auf unzulänglich hohe Temperaturen, oder durch unzulänglich langes Erhitzen infolge des unvollständigen Austreibens des Wassers und der Schwefelsäure zu niedrige Resultate erhält, führe ich die unter solchen Bedingungen von mir für das Atomgewicht des Praseodyms erhaltenen unrichtigen Zahlen an:

Versuche 1) Pr = 140,38 und 140,46, 3) 140,0, 4) 140,65 und 140,73, 6) 140,83.

Außerdem erhielt ich in anderen, nach dem alten Verfahren ausgeführten Versuchen die Zahlen:

Pr = 140,59, 140,52, 140,82 und 140,82.

Als Mittel der korrekten Resultate der Versuchsreihe

D) ergibt sich das Atomgewicht Pr = 140,96 und ich glaube, daß diese Zahl dem wahren Atomgewicht des Praseodyms am nächsten liegt.

Das Mittel der sämtlichen vier Versuchsreihen beträgt Pr = 140,97.

Die mit verschiedenen Fraktionen ausgeführten und übereinstimmende Resultate liefernden Bestimmungen beweisen ferner, daß das Element Praseodym einheitlich ist und nicht aus einem Gemenge besteht.

6. Es liegt noch das vorläufige Resultat einer von Auer v. Welsbach[6]), 1903, ausgeführten zweiten Atomgewichtsbestimmung des Praseodyms vor, welche Pr = 140,57 als Mittel von 140,64, 140,50 und 140,56 ergeben haben soll. Doch scheint der geniale Entdecker dieses Elements bisher nicht die Zeit gefunden zu haben, um die Versuchsdaten der in den Jahren 1903 und 1885 ausgeführten Bestimmungen mitzuteilen.

7. Feit und Przibylla[7]), 1905. Die Bestimmung oder richtiger die Kontrolle der Atomgewichtsbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß zu einer gewogenen Menge des Oxyds Pr_2O_3 so viel $^1/_2\,n\,H_2SO_4$ hinzugefügt wurde, bis eine neutrale Lösung des normalen Sulfats erhalten wurde. Die Säure wurde gegen reines Lanthanoxyd eingestellt. Unter Annahme von O = 16 und La = 139,0 finden die Verfasser, „daß das Atomgewicht des Praseodyms jedenfalls nicht weit von 141,0 liegt.“

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Pr =
Auer v. Welsbach	1885	$Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$	143,6 bezw. 140,8
Brauner	1898	siehe weiter unten	140,95
Jones	1898	$Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$	140,46
v. Schéele	1898	$Pr_2O_3 : 3C_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$	139,72—140,15
		$Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$	140,53
Brauner	1901	$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Pr_2O_3$	141,09
		$Pr_2(SO_4)_3 : Pr_2O_3$	140,95
		$Pr_2O_3 : 3C_2O_3$	140,98
		$Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$	140,96
		Mittel der vier Versuchsreihen	140,97

Da durch die eingehende Untersuchung von Brauner bewiesen wurde, daß durch die Verwendung des vollkommen lanthanfreien Praseodymmaterials zur Synthese des Sulfats aus dem Oxyd nur dann ein richtiges Resultat erhalten wird, wenn man zu einem normalen Sulfat gelangt und die Anwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit und freier Schwefelsäure durch Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln eliminiert, daß man aber, durch Nichtbeachtung der letzteren, stets zu niedrige Zahlen erhält, so sind wir berechtigt, der von Brauner gefundenen Zahl Pr = 140,97 den Vorzug zu geben. Es ist auch aus theoretischen Gründen wahrscheinlicher, daß ein zwischen Ce = 140,25 und Nd = 143,9 liegendes Element das höhere Atomgewicht besitzt, denn die Zahl Pr = 140,5, die auch von der internationalen Atomgewichtskommission in ihren Tafeln angenommen wird, liegt der Zahl Ce = 140,25 gar zu nahe. Es wäre erwünscht, das Atomgewicht des Praseodyms durch andere genaue Methoden zu kontrollieren. Bis auf weiteres nehmen wir die Zahl

Pr = 140,97 (II—III)

als das Atomgewicht des Praseodyms an, mit einer Unsicherheit von mehreren Einheiten in der zweiten Dezimalstelle.

(Literatur s. S. 359.)

Brauner.

Das Metall. Praseodymmetall ist von Muthmann und Weiß[656]) auf dieselbe Weise durch Schmelzelektrolyse des Chlorids dargestellt worden, wie die Metalle der anderen Ceriterden. (Siehe Cer und Lanthan.) Die Anordnung der Kathode ist die beim Lanthan angewandte. Um ein Zusammenschmelzen des Metalls zu erzielen, ist die Stromstärke möglichst zu steigern. Man beginnt mit 30—40 Amp. und steigert bis 70 Amp. ganz allmählich. Die Anodenkohle ist 16 mm stark. Bei ungefähr 75 Amp. steigen an die Oberfläche der Schmelze weißglühende Massen von Praseodymsuperoxyd, die man abmeißeln muß, um weiter elektrolysieren zu können. — Man vermeidet deshalb ein Überschreiten der Stromstärke von 70 Amp. Das Metall wird unter wasserfreiem Chlorbarium im Magnesiatiegel im Kokswindofen umgeschmolzen. Es zeigt eine schwachgelbliche Farbe, hält sich an der Luft sehr lange unverändert. Seine Härte liegt zwischen der des Neodyms und der des Samariums, es ist also härter als Cer und Lanthan. Spezifisches Gewicht 6,4754, Atomvolumen 20,765, Schmelzpunkt 940°, Neodym 840°, Lanthan 810°, Cer 623°. Verbrennungswärme pro g Metall 1476,8 cal; Bildungswärme des Oxyds pro Äquivalent Pr_2O_3 68,7 cal. Matignon er-

hielt durch Reduktion von Praseodymoxyd mit Magnesium metallisches Praseodym in Mischung mit Magnesia.[524, 526]

Praseodymhydrid, PrH_3(?). Erhitzt man Späne von Praseodym im Wasserstoffstrome, so tritt bei 220° lebhaftes Erglühen ein. Der so erhaltene Praseodymwasserstoff bildet schillernde amorphe Stückchen von grüner Farbe. Die angegebene Formel ist nicht sicher, da der Betrag der Wasserstoffaufnahme zwischen dem für PrH_3 und dem für PrH_2 berechneten Betrage schwankt (Muthmann und Weiß).

Praseodymchlorid. Das Anhydrid ist von Moissan[518]) durch Einwirkung von Chlor auf das Carbid erhalten worden, Matignon[559]) stellte es durch Entwässerung des Hydrats in einem Strome von Chlorwasserstoffgas dar, oder durch Erhitzen des Oxyds in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrome (Matignon und Bourion[652])). Muthmann und Stützel ließen gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf das Sulfid einwirken.[479]) Blaßgrünes, sehr hygroskopisches Pulver, schmilzt bei Rotglut, ist bei 1000° nicht merklich flüchtig. Auf Wasser geworfen, löst es sich unter Zischen.

$$PrCl_3 + Aq = PrCl_3 \text{ gel} \ldots\ldots + 33{,}9 \text{ cal bei } 18^0.$$

Das Chlorid ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Spezifisches Gewicht $d_4^{18} = 4{,}017$; (vgl. $LaCl_3 = 3{,}947$; $NdCl_3 = 4{,}195$; $SmCl_3 = 4{,}465$), Schmelzpunkt 818° ($LaCl_3$ 907°; $NdCl_3$ 785°; $SmCl_3$ 686°). Bildungswärme aus dem Oxyd und gasf. HCl 73,9 cal (Matignon[569, 704])). Molekulargewichtsbestimmungen: Brauner[536]), in absol. Alkohol, ebullioskopisch entsprechend $PrCl_3$. — Elektrische Leitfähigkeit in reziproken Ohm:

$\frac{1}{3}PrCl_3$; $t = 25^0$

v	31,3	62,6	125,2	250,4	500,8	1001,6
Λ	105,3	112,25	120,1	125,1	130,4	135,7

$\mu_{1000} - \mu_{32} = 30{,}4$ (Aufrecht[671])).

b) Hydrat, $PrCl_3 \cdot 7H_2O$. Aus der Lösung des Oxyds in HCl kristallisiert das Heptahydrat in großen grünen Kristallen, die nicht über Schwefelsäure verwittern: v. Schéele[459, 499]), dagegen verlieren sie nach Matignon[559]) im Exsikkator ständig Wasser, beim Erhitzen auf 115° auch Salzsäure unter Bildung von Oxychlorid. Entwässert man im HCl-Strome, so entweichen bei 108° 6 Mol H_2O und es bleibt das Monohydrat $PrCl_3 \cdot H_2O$ zurück. Bei 185° ist die Entwässerung vollständig. — R. J. Meyer und Koß stellen das 7-Hydrat durch Lösen von PrO_2 in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Wasser zur konzentrierten Lösung dar.[577]) Spezifisches Gewicht nach v. Schéele bei 16° 2,251. Schmelzpunkt 105° (Matignon). Löslichkeit 100 Tl. H_2O lösen bei 13° 334,2 Tl. $PrCl_3 \cdot 7H_2O$, 103,9 Tl. $PrCl_3$. Die gesättigte Lösung hat das spezifische Gewicht: $d_4^{16} = 1{,}687$ (Matignon). Das Salz löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser:

$$PrCl_3 \cdot 7H_2O + Aq = PrCl_3 \text{ gel} \ldots\ldots + 5{,}3 \text{ cal bei } 17^0.$$

Doppelchloride. v. Schéele.[549]) Chloroplatinat, $PrCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$. Große, gelbe Kristalle. Spezifisches Gewicht bei 15,7° 2,411.

Chloraurat, $PrCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 10H_2O$. Gelbe Kristalle in Wasser leicht löslich. Spezifisches Gewicht bei 14,4° 2,60. — Verbindung mit Pyridinchlorid siehe R. J. Meyer und Koß.[577])

Praseodymbromid, $PrBr_3 \cdot 6H_2O$, kristallisiert aus der Lösung des Oxyds in Bromwasserstoffsäure.

Bromoplatinat, $PrBr_3 \cdot PtBr_4 \cdot 10H_2O$, große, dunkelrote, mikroskopische Kristalle.

Bromaurat, lange Nadeln. Nicht analysiert.

Praseodymplatocyanür, $2Pr(CN)_3 \cdot 3Pt(CN)_2 \cdot 18H_2O$. Aus dem Sulfat und Bariumplatocyanür. Fluoreszierende lange Prismen. Spezifisches Gewicht bei 16⁰ 2,66.

Praseodymsulfid, Pr_2S_3, wurde von Muthmann und Stützel[479]) durch Reduktion des Sulfats mit Schwefelwasserstoff bei hoher Temperatur erhalten. Es ist braun gefärbt. Spezifisches Gewicht bei 11⁰ 5,042; durch Wasser wird es in der Hitze leicht zersetzt.

Praseodymnitrid, PrN. Moissan[518, 528]) stellte das Nitrid durch Einwirkung von Ammoniakgas auf das Carbid bei 1200⁰ dar, Matignon[522]) erhielt es durch Einwirkung von Stickstoff auf das Reduktionsprodukt des Oxyds mit Magnesium, Muthmann und Beck[658]) erhitzten reines Praseodymmetall im Stickstoffstrome auf etwa 900⁰. Die Bildung erfolgt langsamer als beim Cer und Lanthan. Das Nitrid ist schwarz und zersetzt sich an feuchter Luft unter Ammoniakentwicklung. Beim Verbrennen von Praseodym an der Luft bildet sich ebenfalls Nitrid, gleichzeitig mit Oxyd.

Praseodymcarbid, PrC_2. Moissan[518]) erhielt das Carbid durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen. Kristallinische gelbe Masse. Spezifisches Gewicht 5,10 (das des Neodymcarbids 5,15). Das Carbid wird bei Rotglut nicht durch Wasserstoff reduziert. Die Zersetzung durch Wasser liefert ein Gasgemisch mit 67 bis 68 Prozent Acetylen, 2,5 bis 3,5 Prozent Äthylenkohlenwasserstoffen und 28 bis 30 Prozent Methankohlenwasserstoffen.

Praseodymhydroxyd, $Pr(OH)_3$. Praseodymsalze werden durch Ammoniak, Kali- oder Natronlauge in Form eines schleimigen, hellgrünen Niederschlags gefällt. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet er sich nicht von den Hydroxyden der anderen Ceriterden. Fällt man unter Zusatz von Hydroperoxyd, so bildet sich ein Peroxydhydrat, nach Brauner (1901) ist dasselbe ein Hydrat des Pr_2O_5, nach Melikow und Klimenko[549]) der Zusammensetzung $Pr(OH)_2(OOH)$; verdünnte Schwefelsäure macht aus ihm Hydroperoxyd frei, konzentrierte Ozon, es oxydiert KOH in wässriger Lösung zu Kaliumperoxyd.

Praseodymoxyd, Pr_2O_3, und **Praseodymdioxyd,** $PrO_2 (Pr_6O_{11})$. Erhitzt man das Hydroxyd, Oxalat, Nitrat usw. an der Luft, so erhält man stets das höhere schwarze Oxyd. Auf diese Weise dargestellt, entspricht es nach Auer v. Welsbach[259]) der Formel Pr_4O_7; v. Schéele[458, 499]) findet, daß der Sauerstoffgehalt des Peroxyds von der Art seiner Darstellung abhängt; nach ihm wird das Maximum an Sauerstoff aufgenommen, wenn man das Oxalat bei möglichst niedriger Temperatur verglüht, während z. B. das aus Nitrat erhaltene infolge der höheren Zersetzungstemperatur dieses Salzes niedriger oxydiert sein soll. Bei Rotglut gibt das Peroxyd allerdings Sauerstoff ab und wird entfärbt, doch nimmt es beim Abkühlen denselben wieder auf; R. J. Meyer[672]) zeigte, daß es auf Temperaturen zwischen 400 und 1000⁰ erhitzt, nach dem Erkalten konstant 3 Prozent aktiven Sauerstoff enthält; es entspricht dies der Formel Pr_6O_{11}, die auch Schottländer[356]) annahm, während Brauner[440, 514, 587]) die Formel Pr_5O_9 aufstellte, die 2,83 Prozent aktiven Sauerstoff verlangt. Das Oxyd von der Zusammensetzung PrO_2, mit

dem maximalen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 4,6 Prozent erhält man nur durch Schmelzen des Nitrats mit Kaliumnitrat bei 400—450°, also durch starke Erniedrigung der Zersetzungstemperatur (Brauner[537]), R. J. Meyer[672])). Durch die Gegenwart der anderen Ceriterden, insbesondere des Cerdioxyds, scheint der Oxydationszustand des Praseodymoxyds beeinflußt zu werden. Brauner[224]) beobachtete zuerst den aktivierenden Einfluß des Cers auf Didymoxyd, später hat Marc[575]) nachgewiesen, daß das Cer in den Gemischen der Ceriterden einen die Oxydation des Praseodymoxyds fördernden Einfluß ausübt, daß aber die Gegenwart des Neodym- und Lanthanoxyds hindernd auf die Peroxydbildung des Praseodyms wirkt. Ähnliche Beobachtungen machten R. J. Meyer und Koß.[586]) — Praseodymdioxyd ist ein schwarzbraunes bis tiefschwarzes Pulver, dessen Farbe um so tiefer ist, je mehr Sauerstoff es erhält. Es macht aus Jodwasserstoffsäure Jod, aus Chlorwasserstoffsäure Chlor frei, entsprechend der Gleichung:

$$PrO_2 + 4HCl = PrCl_3 + 2H_2O + Cl;$$

in saurer Lösung oxydiert es Cerosalze zu Cerisalzen, Mangansalze zu Übermangansäure, mit Hydroperoxyd wird es unter O-Entwicklung reduziert. Diese Reaktionen lassen das Dioxyd als ein Ozonid vom Wassertypus erscheinen; es verhält sich analog wie CeO_2, im Gegensatz zu dem mit H_2O_2 und Alkali erhaltenen Peroxydhydrat (Brauner[567, 568])). Melikow und Klimenko.[549, 556]) Eine saure Lösung von Ferroammoniumsulfat oder von Zinnchlorür wird nach v. Schéele[458]) durch das Dioxyd nicht vollständig oxydiert, es entweicht dabei ein Teil des Sauerstoffs.

Im Wasserstoffstrom wird das Dioxyd bei hoher Temperatur vollständig zu Pr_2O_3 reduziert; letzteres bildet ein grüngelbes Pulver, das sich leicht an der Luft partiell oxydiert und braun wird und zwar um so leichter, je reiner es ist (siehe Auer v. Welsbach[621])). Spezifisches Gewicht nach v. Schéele[458]) bei 15° 6,881, nach Brauner d = 7,07.

Praseodymsulfate a. Anhydrid, $Pr_2(SO_4)_3$. Es wird auf die übliche Weise durch Entwässern der Hydrate als hellgrünes Pulver erhalten. Spezifisches Gewicht bei 15,8° 3,726 bei 16,3° 3,715.

100 Teile Wasser lösen bei 0° 23,64 Teile, bei 20° 17,7 Teile $Pr_2(SO_4)_3$ (v. Schéele[459])). — Elektrische Leitfähigkeit des Praseodymsulfats. Siehe v. Schéele.[499]) Jones und Reese[463]) und Aufrecht.[671])

$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 15^1/_2H_2O$. Wird eine verdünnte Sulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so kristallisiert dieses Hydrat aus (v. Schéele).

Dodekahydrat, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, scheidet sich nach Muthmann und Rölig[455]) zuweilen bei wenig über 0° liegenden Temperaturen ab. Sehr feine haarartige Kristallbüschel, denen des entsprechenden Cersalzes gleichend; es ist sehr labil und wandelt sich bei Zimmertemperatur spontan in das Oktohydrat um.

Oktohydrat, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Das Hydrat kristallisiert in dem Temperaturintervall von 0 bis 75° und bildet flächenreiche monosymmetrische Kristalle, die nach Brauner (Chem. News 1898, 161) isomorph sind mit Yttriumsulfat. Die Kristalle sind nach Kraus[541]) denen des entsprechenden Didymsalzes isomorph, ebenso denen des Neodyms, Samariums und Erbiums. Ausführliche kristallographische Untersuchung von Kraus. Spezifisches Gewicht bei 13,3° 2,827 v. Schéele; 2,819 Kraus.

Löslichkeit: In 100 Teilen Wasser lösen sich g $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$:

0°	18°	35°	55°	75°
19,80	14,05	10,40	7,02	4,20

Muthmann u. Röhlig.[455])

Pentahydrat, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Das Salz wird erhalten durch Kristallisation der Lösung zwischen 90 und 100°, es bildet dicke Prismen. Die Kristalle weisen nach Kraus[541]) denselben Habitus und die nämlichen Formen auf, wie die des entsprechenden Cersulfats. Monosymmetrisch prismatisch. Es ist auch isomorph mit dem Didymseleniat mit 5 H_2O. Vgl. Dufet.[597]) Spezifisches Gewicht bei 16° 3,173. (Spezifisches Gewicht des isomorphen Cersulfats 3,160.)

Löslichkeit: In 100 Teilen Wasser lösen sich g $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$:

85°	90°	95°
1,60	1,35	1,00

Der Umwandlungspunkt des Okto- in das Pentahydrat liegt nach Muthmann und Rölig[455]) bei etwa 75°. Bei 85° erfolgt die Umwandlung schnell.

Saures Sulfat, $Pr(SO_4H)_3$. Verdampft man das Oxyd mit Schwefelsäure oder behandelt man das neutrale Sulfat mit siedender Schwefelsäure, so scheidet sich aus der Lösung das saure Sulfat in feinen Nadeln ab (Matignon[561]), Brauner und Piček[643])).

Basisches Sulfat, $(PrO)_2SO_4$, wird durch mäßiges Erhitzen des neutralen Sulfats erhalten (Matignon).

Doppelsulfate: Praseodymkaliumsulfat. $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4 \cdot H_2O$. Schwerlöslicher, kristallinischer Niederschlag. Spezifisches Gewicht bei 16° 3,285 v. Schéele.[459]) —

Praseodymammoniumsulfat, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$. In kaltem Wasser schwerlösliche Kristalle, verwittert nicht über Schwefelsäure, verliert das Wasser beim Erhitzen auf 170°. Spezifisches Gewicht bei 16° 2,531 (v. Schéele).

Praseodymcäsiumsulfate, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 2H_2O$ und $\cdot 4H_2O$, wurden dargestellt von Baskerville und Holland.[616])

Praseodymselenat, $Pr_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Aus der Lösung des Oxyds in Selensäure scheiden sich große, ziemlich schwerlösliche Kristalle ab. Spezifisches Gewicht bei 13° 3,079. In der Hitze kristallisieren aus der wässrigen Lösung Prismen des Pentahydrats $Pr_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Erhitzt man das Pentahydrat auf etwa 200°, so bleibt das wasserfreie Selenat $Pr_2(SeO_4)_3$ zurück. Spezifisches Gewicht bei 15° 4,297. Durch Fällung mit Kaliumsulfat wird das Praseodymkaliumselenat, $Pr_2(SeO_4)_3 \cdot 3K_2SeO_4 \cdot 4H_2O$, erhalten; es ist etwas leichter löslich als das Kaliumdoppelsulfat. Ein Ammoniumdoppelselenat scheint nicht existenzfähig zu sein (v. Schéele[459])).

Praseodymselenit, $Pr_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 3H_2O$. Durch Fällen einer Sulfatlösung mit Natriumselenit entsteht ein amorpher Niederschlag, der unter Zusatz einer Lösung von seleniger Säure in feine Nadeln des sauren Selenits übergeht (v. Schéele).

Praseodymdithionat, $Pr_2(S_2O_6)_3 \cdot 12H_2O$, aus dem Sulfat mit Bariumdithionat gewonnen, kristallisiert aus der sirupösen Lösung in großen, sehr leichtlöslichen Kristallen (v. Schéele).

Praseodymnitrat, $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, kristallisiert über Schwefelsäure in langen verwitternden Nadeln. — Praseodymnatriumnitrat $Pr(NO_3)_3 \cdot 2NaNO_3 \cdot H_2O$. Das Salz bildet kleine Nadeln, die etwas schwerer

löslich sind, als das Ammoniumsalz. Praseodymammoniumnitrat, $Pr(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$, kristallisiert in großen verwitternden Kristallen. Spezifisches Gewicht bei 15⁰ 2,151. Die Löslichkeit steht zwischen der des entsprechenden Cer- und der des entsprechenden Neodymsalzes. Siehe die Scheidung der Ceriterden nach der Methode von Auer von Welsbach (v. Schéele).

Praseodymcarbonat, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, wurde von v. Schéele durch Einleiten von Kohlensäure in das in Wasser aufgeschlemmte Hydrat oder durch Fällen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat in seidenglänzenden Schuppen erhalten. — Praseodymkaliumcarbonat, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 12H_2O$, scheidet sich aus der Lösung des Chlorids in konzentrierter Kaliumcarbonatlösung in hellgrünen feinen Nadeln ab. — Praseodymnatriumcarbonat, $2Pr_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 22H_2O$(?), wird als amorpher Niederschlag aus einer Lösung des Chlorids in gesättigter Natriumcarbonatlösung erhalten. — Praseodymammoniumcarbonat, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$. Hellgrüner, kristallinischer Niederschlag, aus der Lösung des Chlorids in Ammoniumcarbonatlösung. Hiller, Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden. Inaug.-Diss. Berlin 1904. R. J. Meyer.[672])

Praseodymmolybdat, $Pr_2(MoO_4)_3$ und **Praseodymwolframat**, $Pr_2(WO_4)_3$, wurden von Hitchcock[392]) als sehr schwerlösliche Niederschläge erhalten. — Ammoniumpraseodymwolframat, $2(NH_4)_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 16H_2O$. Bariumpraseodymwolframat, $6BaO \cdot Pr_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 9H_2O$. Silberpraseodymwolframat, $4Ag_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 8H_2O$ (siehe Rogers und Smith[683])).

Praseodymacetat, $Pr(H_3C_2O_2)_3 \cdot 2H_2O$. Feine Nadeln, aus der Lösung des Oxyds in Essigsäure (v. Schéele). — Elektrische Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm:

$$t = 25^0 \cdot \frac{1}{3} Pr(H_3C_2O_2)_3$$

v	33,39	66,78;	133,56;	267,12	534,24	1068,48
Λ	43,25	51,22	59,66	69,25	77,30	86,92

— Die Werte für die starken Verdünnungen bleiben mit der Zeit konstant. Eine Hydrolyse in meßbarem Betrage tritt also nicht auf (Aufrecht[671])). —

Praseodympropionat. $Pr(H_5C_3O_2)_3 \cdot 3H_2O$, prismatische Kristalle. Bei Wasserbadtemperatur kristallisiert das Monohydrat in dünnen glänzenden Blättern (v. Schéele).

Praseodymoxalat. $Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Kristallinischer, hellgrüner Niederschlag. — Löslichkeit in n-Schwefelsäure: 100 ccm Schwefelsäure lösen 0,12327 g $Pr_2(C_2O_4)_3$ bei 20⁰ Brauner[449]), nach v. Schéele[468]) lösen 100 Teile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,116 bei 15⁰ 1,165 g, 100 Teile vom spezifischen Gewicht 1,063 0,496 g $Pr_2(C_2O_4)_3$. —

Praseodymsuccinat fällt aus Praseodymsalzlösungen als grüner kristallinischer Niederschlag, in freier Bernsteinsäure löslich. Über das mikroskopische Bild siehe Behrens[550]), R. J. Meyer.[592, 593])

Praseodymcitrat, $Pr(C_6H_5O_7)$ Praseodymhydroxyd, — frei von Ammoniumsalzen — löst sich in der Kälte allmählich in einer konzentrierten Lösung von Zitronensäure. Die gesättigte Lösung scheidet beim Erwärmen das Citrat als amorphen grünen Niederschlag ab (Baskerville und Turrentine[644])).

Praseodymacetylacetonat, $Pr(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)_3$, wird durch Fällung des Nitrats mit ammoniakalischem Acetylaceton als kristallinischer Niederschlag erhalten. Schmelzpunkt 146° (das Neodymsalz schmilzt bei 144—146°). Kann aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Die ebullioskop. Molekulargewichtsbest. in Schwefelkohlenstoff ergibt die bimolekulare Formel. Siehe auch Didymacetylaceton bei W. Biltz.[660])

Spektrum und Einheitlichkeit des Praseodyms.

Das Absorptionsspektrum der Praseodymlösungen besteht bei Beobachtung verdünnter Lösungen aus 5 Absorptionsgebieten. Wellenlängen nach

Forsling*)[360, 462])	Bettendorf[342])	Schottländer[356])
596,5	591,7	596,7
592,0—586	587,1	590,0
483,2—482,2 } 481,3 }	481,3	481,1
468,7	468,7	468,9
445,5—444,5	445,2	443,9
443,5—441,5		
Brauner[440]) (Rowland)	**Böhm[492, 498])**	**Aufrecht[671])**
596,8	—	595,5
589,5	589,6	590,1
481,2	481,2	482
469,3	469,0	468,9
444,7	444,0	444,0

Von diesen Absorptionsgebieten ist das im Gelb (596 und 590) bei weitem das schwächste und tritt nur in konzentrierteren Lösungen dem Auge deutlich wahrnehmbar auf. Die Bande 481 (im Blau) ist sehr intensiv, beiderseitig scharf begrenzt und noch in sehr verdünnten Lösungen deutlich erkennbar. Die Bande 469 (im Blau) ist ebenfalls intensiv, aber diffuser. Die größte Ausdehnung hat das intensive Gebiet im Violett mit dem Maximum 444; es nimmt nach Forsling noch in $^1/_{32}$-n-Lösung das Wellenlängenlängenintervall von 446,0—441,5 ein. (Abbildungen des Spektrums siehe bei Auer v. Welsbach.) Seine Veränderlichkeit mit der Konzentration, dem wechselnden Lösungsmittel und dem Wechsel des Anions der Praseodymsalze hat Aufrecht eingehend untersucht. Die Veränderungen, die in den wässrigen Lösungen zu konstatieren sind, stehen im allgemeinen im Einklang mit den Forderungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Die erheblichen Abweichungen in der Lage der Banden bei Anwendung organischer Lösungsmittel lassen auf die Bildung von Komplexen in solchen Lösungen schließen. (Vgl. das Kapitel über die spektralanalytische Untersuchung und über das Spektrum des Didyms.) In jüngster Zeit erschien eine Arbeit von Rech[724]) über das Absorptionsspektrum des Praseodyms bei wechselnder Verdünnung, die eine genaue Durchmessung der Banden an dem mit einem Gitterspektrographen aufgenommenen Spektrogramme enthält.

---

*) Die Wellenlängenzahlen beziehen sich auf die Absorptionsmaxima der betreffenden Gebiete; die Messungen von Forsling dürften die exaktesten sein. Derselbe hat das Spektrum des Chlorids in den Konzentrationsgrenzen von doppelt normaler Lösung bis zu $^1/_{32}$-normal genau durchmessen und zwar in drei Präparaten verschiedener Provenienz.

Zweifel an der Einheitlichkeit des Praseodyms sind auf Grund spektralanalytischer Beobachtungen bald nach der Entdeckung Auer v. Welsbachs laut geworden. Nach Crookes[273, 274, 384]) entspricht jede Bande des Spektrums je einem Element. (Metaelemente, siehe die Einleitung.) Becquerel[304]) erklärte das Praseodym ebenfalls für komplex auf Grund von Beobachtungen der Absorptionsspektra von Praseodymsalzkristallen im polarisierten Lichte. Die Theorie von Krüß und Nilson (siehe Einleitung) schien eine Bestätigung der Auffassung von Crookes zu erbringen. Bettendorf[342]) fand bei der Fraktionierung der Doppelnitrate, daß gewissen Fraktionen die Absorptionen im Gelb vollständig fehlten und schloß hieraus ebenfalls auf die Uneinheitlichkeit des Praseodyms. Es scheint jedoch, wie auch v. Schéele[458]) vermutet, daß das Fortfallen der an sich schwachen Banden im Gelb durch die starke Anreicherung der betreffenden Fraktionen an Lanthan seine natürliche Erklärung findet. Auch Schottländer[356]) kam durch systematische Fraktionierung der Ammoniumdoppelnitrate zu dem Resultate, daß gewisse Fraktionen in bezug auf die Ausbildung des Pr-Spektrums wesentlich voneinander abweichen.*) Ebenso sprechen sich Dennis und Chamot[424]) auf Grund ihrer Erfahrungen bei Ausübung der Auerschen Methode für die Spaltbarkeit des Praseodyms aus. Neuerdings hat Böhm[498, 498]) den Nachweis zu führen gesucht, daß das Praseodym durch systematische Fraktionierung der Chromate in 3 Komponenten spaltbar sei, von denen die eine nur die beiden Banden im Gelb, die zweite die Banden 481 und 444 und die dritte nur die Bande 469 enthielte. (Vgl. auch Muthmann und Stützel.[476])) Diesen Resultaten stehen die Erfahrungen von v. Schéele[534]) und von Auer v. Welsbach[621]) gegenüber, die beide die Homogenität des Stoffes, den wir heute „Praseodym" nennen, behaupten. — Tatsächlich scheint es, als ob die Auffassung von der Spaltbarkeit des Praseodyms auf eine irrtümliche Interpretation des spektroskopischen Bildes zurückzuführen sei.**) Die Konstanz des Atomgewichts spricht vor allem für seine elementare Natur. Wenn früher der schwankende Sauerstoffgehalt des Dioxyds im Sinne der Uneinheitlichkeit des Praseodyms gedeutet wurde (z. B. v. Schottländer), so haben die Untersuchungen von v. Schéele und von Brauner als die Ursache für diese Schwankungen die Art der Darstellung erkannt. Jedenfalls genügen die beobachteten Spektralerscheinungen nicht, um die Ansicht von der Spaltbarkeit des Praseodyms hinreichend zu begründen.

Emissionsspektrum des Praseodyms. Funkenspektrum: Siehe Forsling (von 4400—3900 AE) und Exner und Haschek (Sitzungsbericht Wien. Akad. 1898. Kl. IIa **108.** S. 1106.) — Bogenspektrum: Exner und Haschek (Die Wellenlängen der Bogenspektra, 1904. Leipzig und Wien bei Franz Deuticke).

Die von Bahr und Bunsen[95, 98]) zuerst beobachtete Tatsache, daß

*) Böhm prüfte die von Schottländer hinterlassenen Präparate und glaubt nach dem Resultate der Untersuchung annehmen zu dürfen, daß dieselben nicht durch Ammoniumnitratfraktionierung gewonnen wurden, wie in der Mitteilung von Schottländer angegeben ist, sondern durch Fraktionierung der Kaliumdoppelsulfate.

**) Ein treffendes Beispiel hierfür bieten die Beobachtungen an der Bande λ 469, die nach Urbain[502]), Demarçay[307]) u. anderen, in gewissen neodymreichen Fraktionen scharf auftreten soll, während die an sich sehr intensiven Banden 444 und 481 kaum sichtbar sind. Es handelt sich aber in diesem Falle um eine Koinzidenz einer Neodym- mit einer Praseodymlinie. (Siehe die Neodymbanden bei Demarçay[443]) und bei Auer.[621]))

Didymoxyd ein diskontinuierliches Flammenspektrum liefert, ist nach Auer[259]) auf das Neodymoxyd zurückzuführen, da reines Praseodymoxyd die Erscheinung nicht zeigt; wohl aber tritt dieselbe auf, wenn Praseodymoxyd in fester Lösung mit Aluminiumoxyd vorliegt, wie Haitinger[348]) zeigte. (Vergleiche unter Spektrum des Neodyms.) —

Als Erreger der Kathodolumineszenz farbloser Erden, wie Lanthan und Yttriumoxyd, kommt dem Praseodymoxyd nach Baur und Marc[547]) eine analoge Rolle zu wie dem Neodymoxyd und der Erbinerde.

Erkennung und Bestimmung des Praseodyms. Zur qualitativen Prüfung auf Praseodym ist die Beobachtung des Absorptionsspektrums in erster Linie geeignet. Außerdem verrät sich seine Anwesenheit in den meisten Fällen durch die Färbung, die es dem Oxydgemische erteilt. Ist zugleich Cerdioxyd zugegen, so ist die Braunfärbung der Oxyde ein sehr empfindliches Kennzeichen für die Gegenwart des Praseodyms; bei völliger Abwesenheit von Cer ist aber die Beurteilung nach der Farbe unsicher, weil dann im geglühten Oxydgemisch das Praseodym nicht in der färbenden Dioxydstufe vorhanden, sondern ganz oder teilweise zu Pr_2O_3 reduziert ist. Dem Lanthanoxyd erteilt das Praseodym eine fleischfarbene Nuance; ein solches Gemisch entwickelt aber mit HCl kein Chlor, enthält also kein Superoxyd. (Siehe hierzu Marc[575]), R. J. Meyer und Koß.[586])) —

Diese Verhältnisse machen es unmöglich, die quantitative Bestimmung des Praseodyms im Gemische der Ceriterden durch jodometrische Analyse der geglühten Oxyde vorzunehmen (Brauner[224])). Ebensowenig lassen sich Ferrosalze oder Zinnchlorür zu diesem Zwecke verwenden. Diese Reduktionsmittel versagen sogar bei der Analyse des reinen Praseodymdioxyds, weil ein Teil des Sauerstoffs, ohne oxydierende Wirkung auszuüben, entweicht (v. Schéele[534])). Eine direkte quantitative Bestimmung des Praseodyms ist daher nicht ausführbar. — Über die quantitativ-spektralanalytische Bestimmung nach der Vierordtschen Doppelspaltmethode siehe bei Muthmann und Stützel[476]) und in dem allgemeinen Kapitel: Über spektralanalytische Untersuchung der seltenen Erden.

Neodym.

Historisches. Das Neodym wurde im Jahre 1885 von Auer von Welsbach, ebenso wie das Praseodym, als Bestandteil des alten Didyms entdeckt. Im völlig reinen Zustande, d. h. absolut frei von Samarium, scheint es zuerst von Demarçay[443]) hergestellt worden zu sein. Siehe die historische Einleitung und das Kapitel über die Scheidung und Reindarstellung der Ceriterden.

Allgemeine Charakteristik. Das Neodym bildet ein Oxyd Nd_2O_3 von blaugrauer Farbe. Außerdem scheint unter besonderen Umständen noch ein höheres instabiles Oxyd existenzfähig zu sein. Die Salze, welche rosa bis violettrot gefärbt sind, zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Nach Zusammensetzung sowie chemischen und kristallographischen Eigenschaften gleichen sie in den meisten Beziehungen den Salzen der anderen Ceriterden.

Atomgewicht des Neodyms, Nd = 143,9.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Neodym tritt in den folgenden drei Verbindungsformen auf:

NdX_2, NdX_3 und NdX_4.

Für das Neodym nehmen wir das Atomgewicht von der Größenordnung 144 und für seine Verbindungen die obigen Verbindungsformen, wobei die Form NdX_3 die Hauptform ist, aus folgenden Gründen an:

1. Das Verhalten der Salze des Neodyms in wässrigen Lösungen zeigt, daß in denselben das dreiwertige Kation $Nd^{\cdots}$ enthalten ist (Brauner und Švagr). Das ebullioskopische Verhalten einer Lösung des Neodymchlorids in Nichtelektrolyten bestätigt ebenfalls unser Atomgewicht (Matignon).

2. Einige Verbindungen des Neodyms, vor allem das Sulfat-Oktohydrat, sind isomorph mit den analogen Verbindungen anderer unzweifelhaft dreiwertiger Erdelemente.

Auch beim Neodym war es bisher nicht möglich, seine Eigenschaften, sowie diejenigen seiner Verbindungen, als periodische Funktionen des Atomgewichts 144 in normaler Weise auszudrücken. Näheres darüber siehe in der Einleitung, S. 167.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Einige der beim „Didym“ angeführten Atomgewichtsbestimmungen, welche sich sämtlich auf mehr oder weniger unreine Neodympräparate beziehen, kommen dem wahren Atomgewicht des Neodyms ziemlich nahe. Dies gilt besonders von den Zahlen von Marignac (1853): Di = 143,57 und 144,0.

1. Auer von Welsbach[1]), 1885, führt bei Gelegenheit der Entdeckung des Neodyms, als eines Spaltungsprodukts des alten Didyms, an, daß er nach der Methode von Bunsen das Atomgewicht Nd = 140,8 erhalten habe. Wie Brauner[2]) zuerst bewies, hat Auer die Atomgewichte des Praseodyms und Neodyms miteinander verwechselt. Es wurde demnach von Welsbach offenbar das dem Praseodym zugeschriebene Atomgewicht Pr = 143,6 für das Neodym gefunden: Nd = 143,6.

2. Brauner[2]), 1898 (März), gibt in seiner ersten, die Chemie des Neodyms betreffenden Publikation an, daß er bei der ersten Reinigung des von Shapleigh herrührenden Materials mit Oxalsäure (nach der synthetischen Sulfatmethode) das Atomgewicht Nd = 143,4, bei weiterer Reinigung Nd = 143,63 gefunden hat.

3. Boudouard[3]), 1898. Das verwendete Neodymmaterial war, wie schon aus dem benutzten Reinigungsverfahren zu ersehen ist, nicht ganz rein. 2,758 g Sulfat lieferten bei der Analyse 1,605 g Oxyd, woraus Nd = 143,05.

4. Jones[4]), 1898 (Mai), benutzte ebenfalls ein von Shapleigh fraktioniertes Material, welches er noch weiter nach Auer reinigte. Zur Atomgewichtsbestimmung diente die Synthese des Sulfats aus dem Oxyd.

Es wurden im ganzen 12 Versuche ausgeführt, wobei 0,7668—0,9034 g Nd_2O_3 verwendet und 1,3166—1,5509 g $Nd_2(SO_4)_3$ erhalten wurde. Daraus ergibt sich das Atomgewicht im Mittel zu Nd = 143,55 (Minimum = 143,46, Maximum = 143,65).

Die Präparate enthielten ein wenig Praseodym, dessen Menge nach der Intensität seiner Linien ermittelt wurde. Nach Anbringung einer entsprechenden Korrektion ergibt sich das Atomgewicht Nd = 143,6.

5. Brauner[5]), 1901, veröffentlichte eine weitere, das Atomgewicht des Neodyms betreffende Angabe. Ich will über die bisher unveröffentlichten Einzelheiten dieser Arbeit an dieser Stelle näher berichten.

a) Das ursprüngliche Material von Shapleigh ergab ohne weitere Reinigung bei der Fällung mit Oxalsäure, Verglühen zu Nd_2O_3 und Umwandlung des letzteren in das Sulfat das folgende Resultat: 0,8941 g Nd_2O_3 lieferten 1,5356 g $Nd_2(SO_4)_3$, woraus Nd = 143,4 folgt.

b) Zur Reinigung wurde das Neodym aus stark saurer Lösung mit Oxalsäure zweimal unvollständig gefällt. 0,7754 g Nd_2O_3 ergaben 1,3310 g $Nd_2(SO_4)_3$, woraus Nd = 143,60.

c) Das Neodymmaterial wurde mit Natriumsulfat fraktioniert gefällt und auf diese Weise von allen leichter lösliche Natriumdoppelsulfate bildenden fremden Erden befreit. Der unlösliche Anteil wurde zur Atomgewichtsbestimmung benutzt. 0,96589 g Nd_2O_3 lieferten nach Anbringung einer Korrektion für 0,00028 g „halbgebundene" H_2SO_4 0,65714 g $Nd_2(SO_4)_3$, woraus Nd = 143,80. Nach Anbringung einer Korrektion für die anwesende geringe Menge Praseodym lieferten 0,93788 g reines Nd_2O_3 1,60873 g reines $Nd_2(SO_4)_3$, woraus sich das Atomgewicht: Nd = 143,89 oder abgerundet zu 143,9 ergibt.

6. Auer v. Welsbach[6]), 1903, gibt an, ohne seit dem Jahre 1885 irgendeine Einzelheit, welche sich auf die Bestimmung beziehen würde, angeführt zu haben, daß er jetzt bei der Atomgewichtsbestimmung die Zahl Nd = 144,54 (als Mittel von 144,55, 144,52 und 144,57) erhalten habe.

7. Feit und Przibylla[7]), 1903, führten durch Ermittlung der Menge

$^1/_2$ n H_2SO_4, welche von einer gewogenen Menge Neodymoxyd zur Sättigung und Bildung des neutralen Sulfats erforderlich ist, eine Kontrolle der Atomgewichtsbestimmung aus, welche zu der Zahl Nd = 144,5 führte.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Nd =
Auer v. Welsbach	1885	$Nd_2O_3 : Nd_2(SO_4)_3$	140,8 bezw. 143,6
Brauner	1898	$Nd_2O_3 : Nd_2(SO_4)_3$	143,63
Boudouard	1898	$Nd_2(SO_4)_3 : Nd_2O_3$	143,05
Jones	1898	$Nd_2O_3 : Nd_2(SO_4)_3$	143,6
Brauner	1901	$Nd_2O_3 : Nd_2(SO_4)_3$	143,89
Auer v. Welsbach	1903	dasselbe	144,54
Feit und Przibylla	1905	$Nd_2O_3 : 3H_2SO_4$	144,5

Das Neodym als solches scheint zwar nicht zusammengesetzt zu sein, aber es ist nicht ausgeschlossen, daß in einigen der zur Atomgewichtsbestimmung benutzten Präparaten geringe Mengen fremder Erden mit höherem Atomgewicht zugegen waren. Da das von Brauner benutzte Material unter den Arbeiten, von denen analytische Einzelheiten vorliegen, am intensivsten gereinigt war und die Bestimmung nach einer tadellosen Methode ausgeführt wurde, so geben wir der von Brauner erhaltenen Zahl den Vorzug vor den übrigen, besonders aber vor der, auch von der internationalen Atomgewichtskommission in ihre Tafel aufgenommenen, entschieden zu niedrigen Zahl von Jones (Nd = 143,6) und nehmen bis auf weiteres als Atomgewicht die abgerundete Zahl:

$$Nd = 143{,}9 \text{ (III)}$$

mit einer möglichen Unsicherheit von mehreren Einheiten der ersten Dezimalstelle an. Brauner.

(Literatur s. S. 360).

Das Metall. Das Neodymmetall wurde von Muthmann, Hofer und Weiß[557]) und von Muthmann und Weiß[656]) in derselben Weise durch Schmelzelektrolyse des wasserfreien Chlorids dargestellt wie das Cer, das Lanthan und das Praseodym. Ebenso wie beim Praseodym wird die Elektrolyse hier durch den hohen Schmelzpunkt des Chlorids erschwert. Ein Zusammenschmelzen des Metalls in größeren Klumpen kann nur in der Weise erzielt werden, daß man die Stromstärke möglichst steigert bis zu 90 bis 100 Ampere, wobei das als Kathode dienende Kohlenstäbchen zur hellsten Weißglut erhitzt wird. Auch die Anodenkohle, die etwa 16 mm dick sein soll, kommt in helle Rotglut und verbrennt allmählich. Näheres über die Apparatur siehe beim Cer. Das Metall ist schwach gelblich, an der Luft ziemlich beständig und läuft erst nach Stunden grau an. Die Härte liegt zwischen der des Lanthans und der des Praseodyms. Von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heißem schneller angegriffen. Säuren lösen es unter lebhafter Gasentwicklung auf. Kalilauge greift es selbst in der Wärme nicht an. — Spezifisches Gewicht 6,9563. Atomvolumen 21,709, Schmelzpunkt 840^0 (der des Praseodyms 940^0). Verbrennungswärme: 1 g Nd entwickelt 1506,0 cal, die Bildungswärme pro Äquivalent des Oxyds Nd_2O_3 beträgt 72,5 cal.

Neodymhydrid, NdH_3.(?) Das Metall wird in Spänen im Wasserstoffstrome auf 220^0 erhitzt. Es tritt lebhaftes Erglühen ein, die Wasserstoff-

aufnahme entspricht nach Muthmann und Beck[658]) ungefähr der Formel NdH_2; jedoch ist es nach ihnen wahrscheinlich, daß ein Teil des Metalls der Einwirkung des Wasserstoffs entzogen wird, so daß die Formel analog der des Lanthans und Cerhydrids NdH_3 anzunehmen ist. Der Neodymwasserstoff bildet amorphe, glänzende Stücke von indigoblauer Farbe. Er erinnert in seinen Eigenschaften am meisten an den Lanthanwasserstoff, jedoch ist er luftbeständiger als dieser. Beim Erhitzen entweicht der Wasserstoff unter Verpuffen. Der Rückstand enthält Oxyd und Hydrid. Von siedendem Wasser wird das Hydrid nur langsam angegriffen, dagegen lösen es Säuren unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf. Matignon konstatierte ebenfalls, daß Neodymmetall, aus dem Oxyd durch Reduktion mit Magnesium erhalten, Wasserstoff bindet.[516, 524, 526])

Neodymchlorid. a) Anhydrid, $NdCl_3$. Das wasserfreie Neodymchlorid wird nach denselben Methoden erhalten wie das Praseodymchlorid, nämlich durch Entwässern des Hydrats im Strome gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, durch Erhitzen des Oxyds in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrome, Matignon[545]), Matignon und Bourion[652]) oder nach Muthmann und Stützel[479]) durch Zersetzung des Sulfids mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Es bildet eine kristallinische rosa Masse, die sehr hygroskopisch ist. Spezifisches Gewicht bei 18° 4,195 (das des Praseodyms 4,017), Schmelzpunkt: 785° (Praseodym 818°). Lösungswärme 35,4 cal. Bildungswärme aus Oxyd und gasförmiger Salzsäure 71,6 cal. Lösungswärme des Oxyds in Salzsäure 105,5 cal. Matignon.[701, 715])

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome bleibt das Chlorid völlig unangegriffen, gerade so wie das Praseodymchlorid, im Gegensatz zum Samariumchlorid, das unter diesen Umständen ein Subchlorid bildet. Trockene Luft führt das geschmolzene Chlorid allmählich in ein kristallisiertes Oxychlorid, NdOCl, über. Letzteres bildet kleine glänzende malvenfarbige Blättchen. Ebenso wie Sauerstoff wirken trockene Wasserdämpfe auf das Chlorid. Ammoniak wird in der Kälte unter starker Volumvergrößerung absorbiert, in der Hitze wirkt es nicht ein. Matignon.[713])

b) Hydrat, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$. Die salzsaure Lösung des Oxyds scheidet große, rhombische rosafarbene Kristalle aus. Matignon.[545]) Das Chlorid wird auch aus der Lösung des Oxyds in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Wasser erhalten. R. J. Meyer und Koß.[577]) Spezifisches Gewicht bei 16,5° 2,282; Molekularvolumen 156,9. Löslichkeit: 100 Teile Wasser lösen bei 13° 246,2 Teile, bei 100° 511,6 Teile des Hydrats. Dichte der bei 13° gesättigten Lösung bei 15° 1,741; Lösungswärme 7,6 cal. Erhitzt man das Hydrat bei 105° in Chlorwasserstoffsäuregas, so entweichen 5 Mol Wasser, es entsteht das Monohydrat, $NdCl_3 \cdot H_2O$, vollständig wird es erst bei 160° entwässert. Absoluter Alkohol löst das Chlorid leicht. Matignon.[545])

Molekulargewichtsbestimmung des wasserfreien Chlorids, ebullioskopisch in absolutem Alkohol: Gefunden 248, 233, 230 für $NdCl_3$, theoretisch 250. Gefrierpunktserniedrigung des Wassers pro Mol $NdCl_3$ im Mittel 62. Es entspricht dieser Wert der Depression, die auch bei anderen Salzen dreiwertiger Metalle gefunden worden ist, z. B. $AlCl_3$ 64,5, $CrCl_3$ 65,0. Matignon.[545])

Elektrische Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm:

Aufrecht[671]) $t = 25^0$; $^1/_3$ $NdCl_3$

v	29,28	58,56	117,12	234,24	468,48	936,96
Λ	103,0	110,9	118,85	124,1	128,7	133,4

Neodymbromid, $NdBr_3$, erhalten aus dem wasserfreien Chlorid mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, gleicht in geschmolzenem Zustande vollständig dem Chlorid. Matignon.[713])

Neodymjodid, NdJ_3. Gasförmige Jodwasserstoffsäure wirkt auf wasserfreies Chlorid unter Bildung des Jodids ein. Bei der Darstellung muß das Chlorid stark erhitzt, darf aber nicht geschmolzen werden, weil sonst die Einwirkung unvollständig ist. Das Jodid ist eine schwarze kristallinische Masse. Matignon.[713])

Neodymsulfid, Nd_2S_3. Muthmann und Stützel[479]) erhielten das Sulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf das Sulfat in gleicher Weise wie die Sulfide der anderen Ceriterden. Es ist olivgrün gefärbt. Spezifisches Gewicht bei 11^0 5,179. Es wird durch Wasser zersetzt.

Moissan erhielt es durch Einwirkung von Schwefeldämpfen auf das Carbid.

Neodymnitrid, NdN. Nach Moissan[518, 528]) entsteht das Nitrid in geringer Menge durch Einwirkung von Stickstoff auf das Carbid bei 1200^0. Matignon[522, 526]) konstatierte die Aufnahme von Stickstoff in dem Reduktionsprodukt, welches bei der Behandlung des Oxyds mit Magnesium erhalten wird. Muthmann und Beck[658]) erhitzten reines Neodymmetall in Form von Spänen im Stickstoffstrome bei 900^0. Die Bildung des Nitrids erfolgt viel langsamer als beim Cer und Lanthan. Das Nitrid ist schwarz und zersetzt sich an feuchter Luft unter Ammoniakentwicklung. Verbrennt man Neodym an der Luft, so bildet sich, wie bei Lanthan und Praseodym, ein Gemenge von Oxyd und Nitrid.

Neodymcarbid, NdC_2. Moissan[518]) erhielt dasselbe durch Erhitzen des Oxyds mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 900 Ampere und 50 Volt. Mikroskopische, gelbe, hexagonale Blättchen. Spez. Gewicht annähernd 5,15, wird von Wasserstoff bei Rotglut nicht reduziert. Die Zersetzung mit Wasser liefert 65 bis 67 Proz. Acetylen, 6 bis 7 Proz. Äthylenkohlenwasserstoffe und 28 bis 30 Proz. Methankohlenwasserstoffe.

Neodymhydroxyd, $Nd(OH)_3$. Neodymsalzlösungen werden durch Ammoniak, Kali- oder Natronlauge in Form eines bläulichen Niederschlags gefällt. Nach Müller[690]) tritt die Fällung mit Ammoniak nicht ein, wenn Glyzerin zur Lösung gesetzt wird, die eine bestimmte Konzentration haben muß. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei Cerlösungen.

Neodymoxyd, Nd_2O_3. Beim Glühen des Hydroxyds, Oxalats, Nitrats etc. hinterbleibt das Oxyd als rein hellblaues Pulver, falls das Neodym frei von anderen Erden ist. Die Farbe wird verschieden angegeben, nämlich: Blau, aber nicht lebhaft gefärbt, beim Glühen unverändert, im weniger reinen Zustande matt bis aschgrau, Auer v. Welsbach[259]), hellrot mit amethystfarbener Nuance, Brauner[440]), in der Hitze ausgesprochen blau, Jones[451]); reinblau mit violettem Schimmer, Demarçay[443]); rein graublau, Muthmann und Weiß[656]); blaßviolett, lavendelfarbig, Baskerville und Stevenson[645]); himmelblau, Lacombe.[662]) Teilweise mögen diese verschiedenen Angaben in dem verschiedenen Reinheitsgrade der Präparate ihre Erklärung finden; andererseits aber scheint die Art der Darstellung auf die Färbung von Einfluß zu sein. Waegner.[680]) Nach Auer soll das Neodym

mit Sauerstoff nur das Oxyd Nd_2O_3 bilden; auch die Versuche von Jones[451]) und R. J. Meyer und Koß[586]) sprechen für die Unveränderlichkeit desselben bei Oxydations- und Reduktionsversuchen.[586]) Marc[575]) fand dagegen, daß Neodymoxyd bei Gegenwart von Cer- und Praseodymoxyd höher oxydiert werden kann. Brauner[538, 568]) erwähnt die Existenz eines unbeständigen Oxyds NdO_2, dessen durch Säuren befreiter O_2 auffallend geringe Oxydationskraft besitzen soll. Waegner[680]) fand, daß beim Glühen des Oxalats im Sauerstoffstrome ein Oxyd zurückbleibt, daß ungefähr der Zusammensetzung Nd_4O_7 entspricht und erst bei höherem Erhitzen an der Luft oder im Wasserstoffstrome in Nd_2O_3 übergeht. Auch aus dem Nitrat soll das höhere Oxyd bei schwachem Glühen erhalten werden. Die beiden Oxyde sind nach Waegner durch individuelle Reflexionsspektra charakterisiert.

Neodymsulfate, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Die Sulfate des Neodyms sind bisher nur ungenügend untersucht. Muthmann und Rölig[455]) haben nur das Oktohydrat erhalten. Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen $Nd_2(SO_4)_3$ bei:

0°	16°	30°	50°	80°	100°
9,5	7,1	5,1	3,6	2,7	2,25

Die Löslichkeit ist also eine mit der Temperatur fallende wie bei den Sulfaten des Cers, Lanthans, Praseodyms. Bemerkenswert ist die viel geringere Löslichkeit des Neodymsalzes gegenüber der des Praseodymsalzes. — Kristallsystem: monoklin, prismatisch, die Kristalle sind streng isomorph mit denen der Oktohydrate des Yttriums, Erbiums und Praseodyms. Spezifisches Gewicht bei 16° 2,850. Kraus.[541]) Leitfähigkeit in reziproken Ohm:

$t = 25°$; $^1/_6\, Nd_2(SO_4)_3$

v	33,47	66,94	133,88	267,76	535,52	1071,04
Λ	40,61	48,15	47,12 (?)	62,23	80,21	95,95

Aufrecht.[671])

Saures Sulfat, $Nd(SO_4H)_3$ (Neodymschwefelsäure), von Matignon[561]) und von Brauner und Pičck[643]) dargestellt, bildet hellrosenrote, seidenglänzende Nadeln. Ein basisches Sulfat, analog dem Praseodymsalz, erhielt Matignon.

Doppelsulfat. Baskerville und Holland[646]) stellten das Cäsiumdoppelsulfat $Nd_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 3H_2O$ dar. Lavendelblaue Kristalle.

Neodymnitrat, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Bodman[456]) konstatierte zwischen Neodymnitrat und Wismutnitrat Isodimorphie, indem das stabile $Bi(NO_3)_3 \cdot 5aq$ Mischkristalle mit dem labilen $Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ gibt und umgekehrt das stabile $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ mit dem labilen $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Von den Doppelnitraten sind das Ammonium- und Natriumsalz des Typus $Nd(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ durch Auer v. Welsbach[259]), das Magnesiumsalz $2Nd(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ zuerst von Demarçay[443]) im Verfolge der Doppelnitrattrennung der Ceriterden dargestellt worden.

Neodymcarbonat. Der hellrote Niederschlag, der aus Neodymsalzlösungen mit Alkalicarbonaten ausfällt, bildet mit dem Überschusse des konzentrierten Fällungsmittels analoge Doppelcarbonate, wie Lanthan- und Praseodymcarbonat. Hiller, Inaug.-Diss., Berlin 1904. „Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden." R. J. Meyer.[672]) Die Lösung in Kaliumcarbonatlösung ist blau gefärbt und zeigt gegenüber den wässrigen Lösungen einfacher Neodymsalze ein Absorptionsspektrum, in dem die Banden in bezug auf relative In-

tensität wie auf ihre Lage stark verändert sind. Siehe Muthmann und Stützel.[476])

Neodymkaliumcarbonat, $Nd_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 12H_2O$, ist bedeutend leichter löslich, als die entsprechenden Lanthan- und Praseodymsalze.

Neodymnatriumcarbonat, $2Nd_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 22H_2O$ (?), amorpher, blaßvioletter Niederschlag.

Neodymammoniumcarbonat, $Nd_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$, Darstellung analog der des Praseodymsalzes. Prismen.

Neodymacetat. $Nd(C_2H_3O_2)_3$ Elektrische Leitfähigkeit der Lösung in reziproken Ohm:

$t = 25^0$ $^1/_3$ $Nd(C_2H_3O_2)_3$

v	33,81	67,62	135,24	270,48	540,96	1081,92
Λ	42,43	50,28	58,55	67,66	76,81	86,89

Aufrecht.[671])

Neodymoxalat. $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ Löslichkeit in Säuren: 100 ccm n-Schwefelsäure lösen bei 20° 0,10034 g $Nd_2(C_2O_4)_3$. Brauner.[449]) Abgesehen von Thoriumoxalat, scheint das Neodymoxalat am schwersten löslich in Säuren zu sein; auch v. Schéele[468]) fand, daß es in Salpetersäure schwerer löslich ist als die Oxalate des Praseodyms und Lanthans.

Neodymacetylacetonat, $Nd(CH_3CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)_3$, ebenso wie das Praseodymsalz dargestellt, bildet eine violette, feinkristallinische Masse. Schmelzpunkt 144—146°. Molekulargewicht in Äthylsulfid 868, d. h. das Doppelte des für die Formel berechneten Wertes (441). W. Biltz.[660])

Spektrum und Einheitlichkeit des Neodyms.

Das Absorptionsspektrum des Neodyms besteht aus einer großen Anzahl von Banden und ist deshalb viel weniger übersichtlich als das einfache Spektrum des Praseodyms. Das Neodymspektrum ist vielfach durchmessen worden; das reinste Material für diesen Zweck dürfte Demarçay[443]) in Händen gehabt haben. Es werden deshalb seine Wellenlängenbestimmungen im folgenden angeführt. Eine 10 prozentige Chloridlösung zeigte in einer Schicht von 36 mm folgende Banden:

732,4	510,9 sehr stark, Mitte
691,0	476,8 stark
680,4 stark	469,1 stark
673,1 schwach	462,4 diffus, ziemlich stark
637,3	435,1 schwach
629,2	429,4 sehr schwach
578,3 Mitte dreier starker Banden	428,1 stark
532,0 ziemlich stark	420,0 sehr schwach.
522,0 Mitte der starken Bande	

Es beziehen sich diese Messungen auf ein von Samarium, Yttererden und Praseodym freies Präparat. Wesentlich differieren hiermit die Angaben von Forsling[859, 860]) vom Jahre 1892, die sich auf ein von Samarium und Praseodym wahrscheinlich nicht freies Didympräparat beziehen. Andere Messungen siehe bei Auer v. Welsbach[259, 621]) (ohne Wellenlängenangaben). Brauner[440]), Boudouard[442]), Exner (Sitzungsbericht Wien. Akad. 1899, Kl. IIa, **108**, 1259), Dimmer[430]) (Neodymammoniumnitrat in Lösung und in Kristallen), Droßbach.[564]) Zeichnung des Neodymspektrums siehe bei

Auer v. Welsbach. Veränderungen im Charakter des Spektrums beim Wechsel des Anions in den Salzen oder beim Wechsel des Lösungsmittels siehe Demarçay[443]); Muthmann und Stützel.[476]) In jüngster Zeit erschien eine Arbeit von Rech[724]) über das Absorptionsspektrum des Neodyms bei wechselnder Verdünnung, die eine genaue Durchmessung der Banden an dem mit einem Gitterspektrographen aufgenommenen Spektrogramme enthält.

Bezüglich der Einheitlichkeit des Neodyms scheint es mit einiger Sicherheit festzustehen, daß die von Demarçay[443]) und neuerdings von Auer v. Welsbach[621]) dargestellten Präparate nicht spaltbar sind. Bemerkenswert ist, daß im Spektrum des Neodyms die Bande λ 469 mit einer Praseodymbande koinzidiert, eine Tatsache, die früher meist nicht erkannt worden ist*), deshalb zu Spekulationen über die Spaltbarkeit des Praseodyms und des Neodyms Veranlassung gab. Vgl. Krüß und Nilson[316]), Demarçay[306, 307]), Urbain[502]), Böhm.[498])

Funkenspektrum: Auer v. Welsbach[259]) (Zeichnung ohne Angabe von Wellenlängen). Exner und Haschek (Sitzungsber. Wien 1899, Kl. IIa, **108**, 1088). Ultraviolettes Gebiet.

Bogenspektrum: Exner und Haschek, Die Wellenlängen der Bogenspektra, 1904. Leipzig und Wien bei Franz Deuticke.

Emission des Neodymoxyds beim Glühen. Bahr und Bunsen beobachteten zuerst, daß glühende Erbinerde sowie Didymoxyd ein Licht mit diskontinuierlichem Spektrum ausstrahlen.[95, 98]) Auer v. Welsbach fand später, daß dieses Verhalten nur dem Neodym-, nicht dem Praseodymoxyd zukommt. Die Erscheinung tritt mit besonderer Schärfe auf, wenn das Oxyd sich in fester Lösung in einem anderen, an sich nicht selektiv emittierenden Oxyde befindet, wie Haitinger[348]) an neodymhaltiger Tonerde zeigte. Im allgemeinen ist das Spektrum solcher Gemische die Umkehrung des Absorptionsspektrums, doch finden sich auch Abweichungen. Es erscheint nach den von Haitinger gewonnenen Resultaten im Zusammenhang mit den bei der Kathodolumineszenz gemachten Erfahrungen nicht unwahrscheinlich, daß vollkommen reines Neodymoxyd die selektive Strahlung überhaupt nicht zeigt, sondern daß in jedem Falle die Anwesenheit anderer Stoffe erforderlich ist, um die Erscheinung hervorzubringen.**)

Kathodolumineszenz (siehe in der Einleitung). Reines Neodymoxyd oder Neodymsalz liefern kein Lumineszenzspektrum bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen; wohl aber erscheint ein solches, wenn man z. B. Neodymsulfat im Verhältnis 1:100 in Gips oder in reiner Yttererde löst und die neodymhaltigen Gemische der Strahlung aussetzt. Baur und Marc.[547]) Für die Deutung und analytische Verwertung der Lumineszenzspektra ist diese Klarstellung von größter Wichtigkeit, da das Lumineszenzspektrum, welches man früher als charakteristisch für Yttrium angesehen hatte, tatsächlich nur auftritt, wenn dasselbe geringe Verunreinigungen an bunten Erden enthält.

---

*) Mit Ausnahme von Schottländer, der λ 469 als dem Neodym zugehörig erkannte. Brauner (Privatmitteilung) findet die Wellenlängen dieser zwei nahezu identischen Linien zu: Nd = 469,1, Pr = 469,0.

**) Diese Vermutung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn in Betracht gezogen wird, daß Praseodymoxyd nach Auer wie nach Haitinger für sich kein Flammenspektrum gibt; man würde voraussichtlich auch bei dem viel schwieriger zu reinigenden Neodym das Fehlen dieser Erscheinung konstatiert haben, wenn man ein absolut reines Präparat zur Verfügung gehabt hätte.

Samarium.

Historisches. Lecoq de Boisbaudran[176]) erkannte im Jahre 1879 die Anwesenheit einer neuen Erde mit höherem Atomgewicht im Didym des Samarskits, der er den Namen Samarerde gab. Ein Jahr zuvor hatte Delafontaine[158]) aus demselben Material das „Decipium" isoliert, das, wie sich später herausstellte, zum Teil aus Samarium bestand. Schließlich fand Marignac[201]), 1880, daß in den Samarskiterden zwischen Didym und Terbium zwei verschiedene Erden enthalten sind, die er zunächst $Y\alpha$ und $Y\beta$ nannte. Erstere erhielt später den Namen Gadolinium, letztere erwies sich identisch mit dem Samarium von Lecoq de Boisbaudran. Die Verbindungen des Samariums sind hauptsächlich von Cleve[241, 262, 289]) in einer eingehenden Monographie' beschrieben worden. In völlig reinem Zustande dürfte das Samarium erst in neuester Zeit durch Demarçay und durch Urbain und Lacombe erhalten worden sein, nachdem es gelungen war, seine Begleiter, das Europium und Gadolinium, vollständig zu entfernen. — Vgl. Abscheidung und Reindarstellung des Samariums.

Allgemeine Charakteristik. Die Samarerde ist weniger basisch als die Didymkomponenten. Die Doppelnitrate sind leichter löslich. Die Neigung zur Doppelsalzbildung ist geringer. (Magnesiumsamariumnitrat spaltet sich bereits bei Temperaturen, bei denen die Doppelnitrate der anderen Ceriterden beständig sind. Das Oxyd wie die Salze und ihre Lösungen sind schwach gelb gefärbt. Das Absorptionsspektrum ist im ganzen wenig intensiv; die Hauptabsorptionsgebiete liegen im Blau und Violett. Siehe „Spektrum des Samariums".

Atomgewicht des Samariums, Sm oder Sa = 150,44.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Samarium tritt, soweit bekannt, in den folgenden zwei Verbindungsformen auf: SmX_2 und SmX_3.

Für das Samarium wird das Atomgewicht von der Größenordnung 150 und für seine Verbindungen werden die obigen Verbindungsformen (die Hauptform ist SmX_3) aus den folgenden Gründen angenommen:

1. Das Verhalten der Salze des Samariums in wässriger Lösung zeigt, das in denselben das dreiwertige Kation $Sm^{\cdots}$ enthalten ist (Brauner und Śvagr).

2. Das Sulfat-Oktohydrat, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, ist isomorph mit den analogen Verbindungen anderer unzweifelhaft dreiwertiger Erdelemente.

3. Die Eigenschaften des Samariums und seiner Verbindungen konnten dagegen bisher nicht in normaler Weise als periodische Funktionen des Atomgewichts Sm = 150 ausgedrückt werden.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Von den drei Entdeckern dieses Elements: Delafontaine (Decipium), Lecoq de Boisbaudran (Samarium) und Marignac ($Y\beta$) führte nur der

letztere eine annähernd richtige Atomgewichtsbestimmung aus. Delafontaine schreibt seinem Decipium das Atomgewicht Dp = 159—171 zu.

1. Marignac[1]), 1880, gibt, ohne die Einzelheiten anzuführen, an, daß er für das Yβ, und zwar nach der synthetischen Sulfatmethode, das Atomgewicht = 149,4 (RO = 115,6) findet.

Aus einer an derselben Stelle angeführten vollständigen Analyse des Sulfat-Oktohydrats läßt sich jedoch das Atomgewicht direkt berechnen.

1,8515 g des Salzes verloren bei dunkler Rotglut 0,265 g H_2O und bei Weißglut 0,607 g SO_3.

Aus dem Verhältnis $Sm_2O_3 : 3SO_3$ ergibt sich Sm = 150,01.

Aus dem Verhältnis $Sm_2O_3 : 3SO_3 \cdot 8H_2O$ ergibt sich Sm = 149,87.

2. Brauner[2]), 1883, isolierte zum ersten Male Samariumpräparate aus den Cerit-Didympräparaten. Mit der am wenigsten basischen, von Yttererden befreiten Fraktion wurden zwei Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt, welche die Zahl R^{III} = 149,4 ergaben. Nach Anbringung einer Korrektion für das noch anwesende Didym ergibt sich das Atomgewicht des Samariums zu Sm = 150,7.

3. Cleve[3]), 1883, bereitete seine Samariumpräparate ebenfalls aus dem Cerit-Didym. Die Atomgewichtsbestimmung wurde nach der synthetischen Sulfatmethode ausgeführt. Es liegen die Resultate von 6 Versuchen vor, wobei 0,7447—1,9706 g betragende Mengen Sm_2O_3 verwendet und 1,2583 bis 3,3301 g betragende Mengen $Sm_2(SO_4)_3$ erhalten wurden. 100 $Sm_2(SO_4)_3$ wurden erhalten aus 59,175—59,201, im Mittel aus 59,1865 Teilen Sm_2O_3. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Sm = 150,15.

4. Bettendorff[4]), 1891, führte nach der synthetischen Methode drei Versuche aus. Sm_2O_3 = 1,0195—1,0555 g; $Sm_2(SO_4)_3$ = 1,7210—1,7818 g. 100 Teile $Sm_2(SO_4)_3$ wurden erhalten aus 59,219—59,238 Teilen Sm_2O_3, im Mittel aus 59,227 Teilen Sm_2O_3, woraus sich das Atomgewicht Sm = 150,44 ergibt. Diese Zahl ist identisch mit der im Jahre 1904 von Urbain und Lacombe in (8.) für das reinste Samarium erhaltenen.

4a. Bisher wurde das Samarium für ein chemisches Individuum gehalten.

Im Jahre 1892 findet Lecoq de Boisbaudran[5]) bei der Fraktionierung des Samariums eine neue Erde: Zε und Zξ. Im Jahre 1896 findet Demarçay[6]) zwischen dem Samarium und Gadolinium eine neue Erde Σ, die offenbar identisch mit dem Zε ist und deren Erdelement später, 1900, von ihm[7]) Europium genannt wurde. Das Weitere über dieses Element siehe unter „Europium".

Alle obigen Atomgewichtsbestimmungen beziehen sich auf ein europiumhaltiges Samarium.

Es sollen hier noch zwei mit europiumhaltigem Samariummaterial ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen kurz angeführt werden.

5. Brauner, 1903 (Privatmitteilung), verwandelte, wie Marignac in 1., das Salz $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, im Gewicht von 1,36567 g, in das wasserfreie Salz $Sm_2(SO_4)_3$ = 1,09770 g und das letztere in das Oxyd Sm_2O_3 = 0,65046 g. Aus dem Verhältnis $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Sm_2O_3$ ergibt sich das Atomgewicht Sm = 150,76, aus dem Verhältnis $Sm_2(SO_4)_3 : Sm_2O_3$ ergibt sich Sm = 150,66. Das Mittel Sm = 150,71 kommt der wahren Zahl Sm = 150,44 ziemlich nahe.

6. Käppel, 1904, zitiert bei Muthmann und Weiß[8]), erhielt aus 4,1267 g $Sm_2(SO_4)_3$ 2,45028 g Sm_2O_3. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Sm = 151,39, d. i. die am wenigsten exakte von allen bisher erhaltenen

Zahlen, da dieselbe dem Atomgewicht des Europiums (151,79) viel näher liegt, als dem Atomgewicht des reinen Samariums (150,44).

Die folgenden zwei Bestimmungen beziehen sich auf das reine europiumfreie Samarium.

7. Demarçay[9]), 1900, gibt an, daß er für das Atomgewicht des reinen Samariums durch Synthese des Sulfats zwischen Sm = 147,2—148,0 liegende Werte erhielt.

8. Urbain und Lacombe[10]) bereiteten aus dem Gadolinit (a), aus dem Monazit (b) und aus ihrem ersten, europiumhaltigen Material (c) zum ersten Male völlig reine Samariumpräparate, die völlig frei von Europium und Gadolinium waren. Sie überzeugten sich von der Homogenität ihrer Samariumpräparate dadurch, daß sie dieselben in eine Anzahl von Fraktionen zerlegten und die Atomgewichte der ersten, der mittleren und der letzten Fraktionen ermittelten. Sie fanden dieselben unverändert und ebenso fanden sie keine Unterschiede im Absorptionsspektrum der Lösungen verschiedener Fraktionen.

Die zur Atomgewichtsbestimmung dienende Methode war die schon von Marignac, 1880 (siehe 1.), benutzte Methode der Analyse des Sulfat-Oktohydrats (A), welche im Entwässern, wobei $Sm_2(SO_4)_3$ (B) entsteht und in starkem Glühen desselben, wobei Sm_2O_3 (C) hinterbleibt, besteht. Das Atomgewicht wurde aus den drei Verhältnissen:

I. $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Sm_2(SO_4)_3$,

II. $Sm_2(SO_4)_3 : Sm_2O_3$

und III. $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Sm_2O_3$ ermittelt.

Die Verfasser geben an, daß ihre Berechnungen auf O = 16 bezogen sind, erwähnen aber nicht, welche Werte sie für die Atomgewichte des Wasserstoffs und Schwefels annehmen. Bei einer Durchrechnung ihres Zahlenmaterials finde ich, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs H = 1 und des Schwefels S = 32,0, bei O = 16, also unrichtige Werte angenommen wurden! Ich mußte deshalb die Resultate mit korrekten Atomgewichten umrechnen, führe aber unter den Originalzahlen der Verfasser nur die mit den richtigen Zahlen erhaltenen endlichen Mittelzahlen an:

	Gewicht in g			Atomgewicht		
	A $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	B $Sm_2(SO_4)_3$	C Sm_2O_3	Aus A:B	Aus B:C	Aus A:C
a)	1,0499	0,8435	0,4996	150,24	150,33	150,31
	1,2898	1,0362	0,6137	150,19	150,30	150,28
	1,3650	1,0969	0,6497	150,58	150,34	150,39
b)	1,7992	1,4453	0,8557	150,04	150,16	150,13
	1,8636	1,4977	0,8873	150,71	150,44	150,50
	0,8407	0,6749	0,4001	149,08	150,72	150,35
c)	2,5107	2,0172	1,1948	150,30	150,34	150,33
	3,1171	2,5045	1,4840	150,36	150,50	150,47
	2,9425	2,3635	1,4004	149,91	150,49	150,36
Unrichtige Mittelzahlen der Verfasser:				150,157	150,402	150,347
Richtige Mittelzahlen mit H = 1,00762 und S = 32,06:				**150,314**	**150,533**	**150,484**

Als Mittel aller drei Reihen berechne ich das Atomgewicht des Samariums zu Sm = 150,444, ohne Vakuumkorrektion. (Die Verfasser berechnen Sm = 150,34.)

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Sm =
		a) Europiumhaltiges Samariummaterial	
Delafontaine	1878	(Decipium)	(Dp = 159—171)
Marignac	1880	$Sm_2O_3 : Sm_2(SO_4)_3$	149,4
		$Sm_2(SO_4)_3 : 8H_2O : Sm_2O_3$	150,01
		$Sm_2(SO_4)_3 : Sm_2O_3$	149,87
Brauner	1883	$Sm_2O_3 : Sm_2(SO_4)_3$	150,7
Cleve	1883	$Sm_2O_3 : Sm_2(SO_4)_3$	150,15
Bettendorff	1891	$Sm_2O_3 : Sm_2(SO_4)_3$	150,44
Brauner	1903	$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Sm_2O_3$	150,76
		$Sm_2(SO_4)_3 : Sm_2O_3$	150,66
Käppel	1904	$Sm_2(SO_4)_3 : Sm_2O_3$	151,39
		b) Europiumfreies, reines Samariummaterial	
Demarçay	1900	$Sm_2O_3 : Sm_2(SO_4)_3$	147,2—148,0
Urbain und Lacombe	1904	$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Sm_2(SO_4)_3$	150,31
		$Sm_2(SO_4)_3 : Sm_2O_3$	150,53
		$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Sm_2O_3$	150,48
		Mittel dieser drei Reihen:	150,44

Das Atomgewicht des Samariums, falls es sich als weiter unzerlegbar erweisen sollte, ist

Sm = 150,44 (II—III)

mit einer unbekannten Unsicherheit etwa in der ersten Dezimalstelle.

Die internationale Atomgewichtskommission nahm früher Sm = 150 an, seit Januar 1905 setzt sie Sm = 150,4.

(Literatur s. S. 360.)

Brauner.

Das Metall. Der Schmelzpunkt des metallischen Samariums liegt nach Muthmann und Weiß[656]) ungefähr bei 1300 bis 1400°, infolgedessen ist die Darstellung durch Schmelzelektrolyse des Chlorids sehr schwierig, so daß zur Erreichung der erforderlichen Temperatur die Stromstärke bis etwa 100 Ampere gesteigert werden muß. Zur Erreichung dieses Zweckes ist es vorteilhaft, dem Chlorid ein Drittel seines Gewichts Chlorbarium zususetzen und den Durchmesser der Kathode auf 2,5 mm zu verringern. Wenn die Temperatur der Kathode hoch genug ist, so umgibt sie sich mit einem Mantel von kompaktem glänzenden Samariummetall. Ein Umschmelzen des Metalls unter Chlorbarium, wie bei den anderen Ceritmetallen, ist wegen des hohen Schmelzpunktes nicht möglich. Das Metall ist weißlich-grau, härter als Praseodym, demgemäß das härteste unter den Metallen der Ceriterden. An der Luft läuft es gelb an und bedeckt sich mit einer Oxydschicht. Spezifisches Gewicht des nicht ganz reinen Metalls 7,7 bis 7,8.

Die Angaben über die folgenden Salze sind, soweit Cleve als Autor zitiert wird, der Monographie desselben über das Samarium entnommen.[262])

Samariumchlorid, $SmCl_3$. a) Anhydrid. Die Darstellung geschieht

nach denselben Methoden, wie die der Chloride des Lanthans, Praseodyms und Neodyms. Entwässert man das Hydrat mit 6 Mol Wasser im Strome gasförmiger Salzsäure, so verliert dasselbe bei 110° 5 Moleküle Wasser unter Bildung des Monohydrats $SmCl_3 \cdot H_2O$, bei 180° entsteht das Anhydrid. Es ist ein fast weißes Pulver mit ganz schwach gelblicher Tönung, im geschmolzenen Zustande dunkelbraun. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich beim Einwerfen in Wasser unter lebhaftem Zischen auf. Spezifisches Gewicht bei 18° 4,465, Schmelzpunkt 686°, Lösungswärme 37,4, Bildungswärme aus dem Oxyd und gasförmiger Salzsäure 64,2 cal (Matignon[572, 704])).

b) Hexahydrat, $SmCl_3 \cdot 6H_2O$. Aus der Lösung des Oxyds in Salzsäure kristallisiert das Hexahydrat in großen gelben Tafeln. Spezifisches Gewicht 2,383 (Cleve[282, 289]), Matignon[572])).

Durch Erhitzen des Oxyds im Chlorstrome erhielt Cleve das Oxychlorid SmOCl.

Elektrische Leitfähigkeit des Chlorids in reziproken Ohm:

$t = 25$; $^1/_3\,SmCl_3$

v	32,59	65,18	130,36	260,72	521,44	1042,88
Λ	107,2	112,5	120,8	126,1	131,3	135,9

(Aufrecht[671])).

In der Kälte absorbiert das wasserfreie Samariumchlorid lebhaft Ammoniak, und zwar nehmen Matignon und Trannoy[689]) 8 verschiedene Ammoniakverbindungen an, deren Dissoziationspunkte bei folgenden Temperaturen liegen:

$SmCl_3 \cdot$	NH_3	375°	$SmCl_3 \cdot$	$5NH_3$	105°
"	$2NH_3$	240°	"	$8NH_3$	76°
"	$3NH_3$	200°	"	$9,5NH_3$	40°
"	$4NH_3$	155°	"	$11,5NH_3$	15°

Bemerkenswert ist, daß eine Verbindung mit 6 Mol NH_3, die dem Hydrat entsprechen würde, nicht zu existieren scheint.

Doppelchloride. Cleve stellte ein Chloroplatinat des Samariums von der Zusammensetzung $SmCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 10,5H_2O$ dar. Dunkelorangefarbene Prismen, ferner ein Chloraurat $SmCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 10H_2O$.

Samariumsubchlorid, $SmCl_2$. Dieses Chlorid ist unter den bisher bekannten Verbindungen der seltenen Erden die einzige, in der das Erdmetall zweiwertig auftritt. Matignon und Cazes[722]) erhielten sie durch Einwirkung von Wasserstoff oder Ammoniak auf wasserfreies $SmCl_3$ bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit, $3SmCl_3 + 4NH_3 = 3SmCl_2 + 3NH_4Cl + N$.

Das Subchlorid ist eine rotbraune, kristallinische Masse vom spez. Gewicht 3,687 bei 22°. Es ist in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in Wasser sehr leicht löslich unter Bildung einer rotbraunen Lösung, die sich sofort unter Wasserstoffentwicklung entfärbt.

Samariumbromid, $SmBr_3 \cdot 6H_2O$, von Cleve erhalten, bildet zerfließliche Prismen vom spezifischen Gewicht 2,971.

Bromaurat, $SmBr_3 \cdot AuBr_3 \cdot 10H_2O$.

Samariumplatocyanür, $2Sm(CN)_3 \cdot 3Pt(CN)_2 \cdot 18H_2O$, gelbe Prismen mit blauem Oberflächenschimmer (Cleve).

Samariumfluorid, $SmF_3 \cdot H_2O$, von Cleve als gelatinöser Niederschlag erhalten.

Samariumrhodanid, $Sm(CNS)_3 \cdot 6H_2O$. Prismen, bildet ein Doppelsalz $Sm(CNS)_3 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 12H_2O$ (Cleve).

Samariumsulfid, entsteht nach Moissan[525]) durch Einwirkung von Schwefeldämpfen auf das Carbid bei hoher Temperatur; Cleve konnte es nicht erhalten.

Samariumnitrid. Matignon[522, 523]) konstatierte, daß das Reduktionsprodukt des Oxyds mit Magnesium lebhaft Stickstoff absorbiert.

Samariumcarbid, SmC_2. Durch Reduktion des Oxyds mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen mittels eines Stroms von 900 Ampere und 45 Volt erhielt Moissan[525]) das Carbid im geschmolzenen Zustande. Kleine Fragmente sind bei mikroskopischer Betrachtung gelb gefärbt und kristallisiert. Spezifisches Gewicht 5,86. Durch Wasserstoff wird es bei 1000° nicht reduziert. Bei der Wasserzersetzung liefert es 70 bis 71 Proz. Acetylen, 7,6 bis 8,1 Proz. Äthylenkohlenwasserstoffe, 20,7 bis 22,3 Proz. Wasserstoff und Methankohlenwasserstoffe.

Samariumoxyd, Sm_2O_3. Das reine Oxyd ist fast weiß mit einer schwachen gelblichen Tönung (Cleve, Demarçay[497])). In Säuren leicht löslich. Spezifisches Gewicht 8,347. Das Hydroxyd fällt aus den Samariumlösungen als schleimiger Niederschlag aus, der weniger energisch Kohlensäure anzieht als die Hydroxyde des Lanthans und Didyms. Durch Fällung mit Ammoniak unter Zusatz von Hydroperoxyd erhielt Cleve[262]) ein Samariumperoxydhydrat, dem er die Formel $Sm_4O_9 \cdot xH_2O$ zuerteilt.

Samariumsulfat, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, bildet kleine topasgelbe Kristalle, die schwerer löslich sind als die entsprechenden Didymsulfate. Spezifisches Gewicht bei 18,3° 2,930. Kristallographische Untersuchung von Fock.[505]) Kristallsystem: Monoklin; isomorph mit den Sulfaten von Didym, Yttrium, Erbium.

Elektrische Leitfähigkeit in reziproken Ohm nach Aufrecht[671]):

$t = 25°$; $^1/_6\ Sm_2(SO_4)_3$

v	31,35	62,70	125,40	250,80	501,60	1003,20
Λ	31,17	43,49	51,59	61,39	72,76	89,24.

Saures Sulfat, $Sm(SO_4H)_3$, stellten Brauner und Piček[643]) dar. Goldgelbe Nadeln.

Doppelsulfate: Cleve stellte dar: $2Sm_2(SO_4)_3 \cdot 9K_2SO_4 \cdot 3H_2O$, weißes Pulver, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Spezifisches Gewicht bei 18,4° 2,675; $Sm_2(SO_4)_3 \cdot Na_2(SO_4) \cdot 2H_2O$, kristallinisches Pulver. Die Doppelsulfate sind leichter löslich als die des Didyms.

Samariumsulfit, $Sm_2(SO_3)_3 \cdot 3H_2O$, scheidet sich beim Erhitzen einer Lösung des Oxyds in konzentrierter schwefliger Säure als weißes, amorphes Pulver ab.

Samariumthiosulfat, aus Samariumsulfat und Bariumthiosulfat. Lange dünne Nadeln (Cleve).

Samariumselenat, $Sm_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, kristallisiert aus einer stark konzentrierten Lösung in kleinen schwefelgelben Kristallen. Spezifisches Gewicht bei 13° 3,327. Unterhalb 10° kristallisiert das Salz mit 12 Mol H_2O in glänzenden Prismen. Spezifisches Gewicht bei 10° 3,01. Das durch Erhitzen entstehende Anhydrid hat das spezifische Gewicht 4,077 bei 10°. — Die Doppelselenate $Sm_2(SeO_4)_3 \cdot K_2SeO_4 \cdot 6H_2O$ und $Sm_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SeO_4 \cdot 6H_2O$ sind leicht löslich und kristallisiert (Cleve).

Samariumselenite. a) basisch, $3Sm_2O_3 \cdot 8SeO_2 \cdot 7H_2O$, entsteht beim Fällen des Sulfats mit überschüssigem Natriumselenit als gallertartiger Nieder-

schlag. b) sauer, $Sm_2O_3 \cdot 4SeO_2 \cdot 5H_2O$ fällt als schwerer Niederschlag aus beim Zusatz von seleniger Säure zur Lösung des Acetats (Cleve).

Samariumjodat, $Sm(JO_3)_3 \cdot 6H_2O$, voluminöser, weißer Niederschlag, amorph (Cleve).

Samariumperjodat, $SmJO_5 \cdot 4H_2O$, amorpher Niederschlag, der kristallinisch wird. Spezifisches Gewicht bei 21,2° 3,793 (Cleve).

Samariumnitrat, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, scheidet sich aus der Lösung in Form gelber sehr leicht löslicher Nadeln ab (Cleve). Schmelzpunkt 78—79°.

Samariummagnesiumnitrat, $2Sm(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, große Rhomboeder, Schmelzpunkt 93,5—94,5° (Demarçay[497]).

Samariumphosphate, Orthophosphat, $SmPO_4$, kristallisiert aus der Schmelze von Natriummetaphosphat und Samariumoxyd, bleibt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser als kristallinisches Pulver zurück. Spezifisches Gewicht bei 17,5° 5,828.

Pyrophosphat, $SmHP_2O_7 \cdot 3,5H_2O$, bildet sich beim Auflösen des Hydroxyds in Pyrophosphorsäure in kleinen körnigen Kristallen.

Metaphosphat. Beim Eintragen von wasserfreiem Sulfat in geschmolzene Metaphosphorsäure und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Kleine glänzende Kristalle. Spezifisches Gewicht bei 28,8° 3,487 (Cleve).

Samariumcarbonat, $Sm_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$, erhalten durch Behandeln des mit Ammoniak gefällten Hydroxyds mit Kohlensäure. Mikroskopische Nadeln; fällt man mit Alkalicarbonaten, so bilden sich voluminöse Fällungen, die allmählich kristallinisch werden:

$Sm_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 12H_2O$;
$Sm_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$;
$Sm_2(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 16H_2O$ (Cleve).

Samariumborat, $SmBO_3$. Aus der Schmelze von Borax und Samariumoxyd erhält man beim Ausziehen mit verdünnter Salzsäure ein talkähnliches Pulver. Spezifisches Gewicht bei 16,4° 6,048 (Cleve).

Samariumvanadate. Neutrale Samariumlösungen und Metavanadate geben einen hellgelben amorphen Niederschlag, größtenteils aus dem Orthovanadat bestehend. Versetzt man eine Lösung von Natriumdivanadat mit Samariumnitrat, so fällt ein amorpher Niederschlag, während aus der Lösung beim Verdunsten rote Kristalle des Salzes $Sm_2O_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 28H_2O$ kristallisieren (Cleve).

Samariummolybdate. Durch Glühen von Molybdänsäure mit Samariumoxalat und Natriumchlorid erhält man

a) schwere, violette, ein wenig reduzierte Kristalle des neutralen Molybdats $Sm_2(MoO_4)_3$, in rhombischen Oktaedern,

b) ein Doppelsalz $SmNa(MoO_4)_2$ in helleren Nadeln. Die beiden Produkte werden durch Schlämmen voneinander getrennt.

Samariummetawolframat, $Sm_2O_3 \cdot 12WO_3 \cdot 35H_2O$, aus dem Sulfat und Bariummetawolframat; leicht lösliche Kristalle (Cleve).

Samariumnatriumwolframat, $Na_6Sm_4(WO_4)_9$, erhielt Högbom[250]) durch Auflösen des Oxyds u. von Wolframsäure in geschmolzenem Natriumchlorid.

Samariumkaliumchromat, $Sm_2(CrO_4)_3 \cdot K_2CrO_4 \cdot 6H_2O$, fällt aus Samariumlösungen als schwerer gelber, kristallinisch werdender Niederschlag mit Kaliumchromat aus (Cleve).

Salze organischer Säuren.

Samariumformiat, $Sm(CHO_2)_3$. Schweres, kristallinisches Pulver; sehr wenig löslich in Wasser (Cleve).

Samariumacetat, $Sm(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$, mäßig löslich in Wasser (Cleve).

Samariumäthylsulfat, $Sm(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, große hellgelbe Kristalle, leicht löslich in Wasser (Cleve).

Samariumoxalat, $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, erhält man durch Fällung mit Oxalsäure als käsigen, kristallinisch werdenden gelben Niederschlag, durch Fällung mit Kaliumoxalat entsteht das Doppelsalz $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot K_2C_2O_4 \cdot 5H_2O$ (Cleve).

Samariumsuccinat, $Sm_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 5H_2O$, kristallinischer Niederschlag, durch Fällung des Acetats mit Bernsteinsäure erhalten (Cleve).

Samariumtartrat, $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 6H_2O$, schweres körniges, nicht kristallinisches Pulver (Cleve).

Samariumcitrat, $Sm(C_6H_5O_7) \cdot 6H_2O$, weißer kristallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak (Cleve).

Samariumacetylacetonat, $Sm(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)_3$, wird aus der wässrigen Lösung von Samariumnitrat mit Acetylaceton und Ammoniak gefällt. Schmelzpunkt 146—147°. In Wasser etwas leichter löslich als die Acetylacetonate der anderen Ceriterden; in Alkohol leicht löslich, addiert Ammoniak. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff ergibt das doppelte Molekulargewicht wie bei den Didymverbindungen (W. Biltz[660]).

Spektrum und Einheitlichkeit des Samariums. Das Absorptionsspektrum des Samariums ist seit der Entdeckung des Elements durch Lecoq de Boisbaudran vielfach durchmessen worden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die älteren Bestimmungen sämtlich an nicht vollständig reinem Material angestellt worden sind, daß sie insbesondere durch die Gegenwart des Europiums beeinflußt sind, welches Demarçay im Jahre 1900 aus dem Samarium abscheiden lehrte. Demarçay[497]) maß folgende Wellenlängen in einer 20proz. stark salpetersauren Lösung des Oxyds:

λ 559 schwach.
529 sehr schwach.
498 ziemlich schwach.
*476 stark, breit, diffus.
*463 sehr stark, ziemlich breit.
453 sehr schwach.
443 ziemlich deutlich, sehr breit, diffus.

λ *417 sehr stark, ziemlich breit.
407 schwach, in Berührung mit der folgenden Bande.
*402 sehr stark, ziemlich breit.
390 schwach, sehr breit, diffus.
375 stark, ziemlich breit.
362 stark, breit.

Alle intensiven Absorptionen des optischen Gebietes, die in der obigen Tabelle mit * bezeichnet sind, liegen also im Blau und Violett, nämlich 476, 463, 417 und 402. Hervorgehoben muß noch werden, daß die Gesamtintensität des Samariumspektrums eine bedeutend schwächere ist als die des Didymspektrums, so daß konzentriertere Lösungen beobachtet werden müssen; so hat Exner (Sitzungsber. Wien 1899, Kl. IIa, 1262) im sichtbaren Teile bei verdünnter Lösung überhaupt keine Absorption beobachten können. Eine übersichtliche tabellarische Zusammenstellung der verschiedenen Messungen von Lecoq de Boisbaudran[176, 183]), Soret[194]), Thalén[234]), Krüß und Nilson[316]), Bettendorf[354])*), Forsling[359, 360]), Exner (a. a. O.),

---

*) Bettendorfs Präparate waren nach Eberhard[714]) stark mit Gd, schwächer mit Nd, Eu und Y verunreinigt.

Böhm[591]) und Demarçay[280, 497]), findet man bei Böhm „Die Darstellung der seltenen Erden". Leipzig 1905, bei Veit & Comp., Bd. II, S. 340. Den Einfluß der Konzentration bei Chlorid- und Nitratlösungen hat Forsling eingehend untersucht. Man ersieht aus seinen Beobachtungen, daß die Bande λ 402 die intensivste ist, nächstdem die Banden 463 und 476. (Noch in $^1/_{12}$ normaler Lösung sichtbar), während die Banden im Rot erst bei sehr starker Konzentration erscheinen. Für die Identifizierung des Samariums bei Gegenwart von Neodym fällt der Umstand erschwerend ins Gewicht, daß mehrfache Koinzidenzen in beiden Spektren, gerade im charakteristischen Gebiete, im Blau, vorkommen:

Nd	Sm
λ 462,4	λ 463
476,8	476

Funkenspektrum. Das Funkenspektrum von völlig reinen Samariumpräparaten ist bisher noch nicht gemessen worden; nach Demarçay[528]) ist dasselbe wenig charakteristisch, er hat 56 Linien im Gebiete 3500—4500 AE gemessen; sein Präparat enthielt nur Spuren von Europium und Gadolinium, während die Messungen von Exner und Haschek (Sitzungsber. Wien 1898, Kl. IIa, **108**, 1106 und ibid. **110**, 504) an stark mit Gadolinium verunreinigtem Material ausgeführt wurden. Ältere Messungen von Thalén[234]) und Bettendorf.[354])

Umgekehrtes Funkenspektrum (Spectre de renversement, siehe in der Einleitung). Lecoq de Boisbaudran[277, 357]) beobachtete im „umgekehrten Funkenspektrum" (Fluoreszenzspektrum der Lösung unter dem Einflusse des negativen Funkens) außer drei immer wiederkehrenden Hauptlinien eine unter verschiedenen Bedingungen variable Linie λ 614,4, die mit der „raie anomale" im Lumineszenzspektrum von Crookes koinzidierte. Demarçay[497]) weist nach, daß dieselbe dem Europium zugehört und in reinen Samariumlösungen fehlt.

Bogenspektrum. Exner und Haschek: „Die Wellenlängen des Bogenspektra", Leipzig u. Wien 1904, bei Franz Deuticke. (Samarium von Demarçay.)

Kathodolumineszenz. Dem reinen Samarium kommt nach Bettendorf[354]) und nach Baur und Marc[547]) ein Lumineszenzspektrum im sichtbaren Teile nicht zu, dagegen zeigen samariumhaltige Mischungen nach Crookes[254, 255]) charakteristische Linien, die Bettendorf dem Gadolinium zuschreibt und von denen die eine, variable, nach Demarçay[497]) dem Europium angehört (raie anomale s. oben) (Sδ). Offenbar liegen die Verhältnisse hier analog wie bei den anderen bunten Erden, die im völlig reinen Zustande kein diskontinuierliches Spektrum beim Leuchten im Kathodenvakuum geben, wohl aber in fester Lösung mit anderen farblosen Stoffen.

Einheitlichkeit des Samariums. Die langjährige Diskussion über die Inhomogenität des Samariums hat durch die Entdeckung des Europiums und die durch Demarçays und durch Urbain und Lacombes Arbeiten gegebene Möglichkeit, das Samarium von Europium und Gadolinium, seinen ständigen Begleitern völlig zu befreien, ihren Abschluß gefunden. Das von Urbain und Lacombe[665]) mittels fraktionierter Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate unter Zusatz von Wismutnitrat dargestellte Samarium mit dem Atomgewicht 150,34 ist nach den spektrographischen Untersuchungen von Eberhard[714]) spektroskopisch rein.

B. Die Terbinerden.

Scheidung und Reindarstellung von Europium, Gadolinium, Terbium.

An das Samarium schließen sich nach der Seite der schwächer basischen Erden zu die sogenannten Terbinerden: Europium, Gadolinium, Terbium, an; sie bilden die Brücke von den Ceriterden zu den Yttererden im engeren Sinne. Ihrem Verhalten nach sind sie weder von diesen noch von jenen prinzipiell verschieden, sondern zeigen nach beiden Seiten weitgehende Analogien. Die Zusammenfassung der drei Elemente in eine besondere Untergruppe rechtfertigt sich aus historischen Gründen, insofern sie die bisher ermittelten Bestandteile der alten Terbinerde bilden. — Will man die Gruppe vom chemischen Standpunkte aus umgrenzen, so umfaßt sie diejenigen Erden die den Übergang bilden zwischen den stark basischen Gliedern der Ceriterden und den schwächer basischen der eigentlichen Yttererden. In bezug auf die Löslichkeit ihrer Salze ist hervorzuheben, daß die Kalium- und Natriumdoppelsulfate eine mittlere Löslichkeit in gesättigter Kalium- resp. Natriumsulfatlösung besitzen, so daß sie bei der Scheidung der Gesamterden durch Kaliumsulfat zum Teil zu den Ceriterden, zum Teil zu den Yttererden wandern. Die Doppelnitrate sind leichter löslich als die der Ceriterden, so daß die Terbinerden bei der fraktionierten Kristallisation nach Auer v. Welsbach mit den Yttererden zusammen in die letzten, nicht kristallisierenden Mutterlaugen übergehen, die infolgedessen ein brauchbares Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Terbinerden bilden.

Fraktioniert man die Terbinerden nach der Löslichkeit, so werden sie begrenzt nach der schwerer löslichen Seite (Seite der Ceriterden) durch das Samarium, nach der leichter löslichen durch die Erbinerden. Die Scheidung der Terbinerden gehört zu den schwierigsten Aufgaben auf dem Gesamtgebiete der seltenen Erden; ihre Reindarstellung ist erst in jüngster Zeit — nach der Entdeckung des Europiums — durch die Untersuchungen von Demarçay und von Urbain und Lacombe geglückt. Die Hauptschwierigkeit der Isolierung ist in dem außerordentlich geringen Betrage begründet, in dem diese Erden in den Mineralien vorkommen. Urbain und Lacombe geben beispielsweise an, daß Monazitsande ungefähr 0,02 Proz. Europiumoxyd enthalten. Gadolinium ist allerdings in den meisten Yttererden haltenden Materialien in weit erheblicherer Menge enthalten. Die Trennung wird ferner erschwert durch die weitgehende Ähnlichkeit der Basizitätsverhältnisse der drei Erden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß zu ihrer Scheidung „basische“ Methoden wenig brauchbar sind und nur als

Hilfsmethoden herangezogen werden können. Die Verhältnisse liegen demnach ebenso wie bei der Trennung von Praseodym und Neodym. Daß die Gruppe sich eng an das Samarium anlehnt, zeigt sich auch in der Folge der Atomgewichte: Sm 150,34; Eu 151,8; Gd 156; Tr 159.

Während die Lösungen des Gadoliniums im optischen Gebiete kein Absorptionsspektrum zeigen, weisen die des Europiums und Terbiums schwache Absorptionen im blauen Teile auf. Für das Terbium, dessen Lösungen man bisher für nicht absorbierend hielt, ist der Nachweis einer wenig intensiven Bande λ 488 jüngst durch Urbain[721]) erbracht worden. In chemischer Beziehung ist das Element Terbium charakterisiert durch die Bildung eines dunkelbraunen bis schwarzen Peroxyds, welches beim trockenen Zersetzen der Salze mit flüchtigem Säurerest zurückbleibt; es scheint sich demnach ähnlich zu verhalten wie unter den Ceriterden das Praseodym. Die Anwesenheit kleiner Mengen dieses Peroxyds erteilt den Rohterbinerden die ihnen eigene gelbe Färbung.

Zum Verständnis der älteren Arbeiten auf dem Gebiete der Terbinerden ist es erforderlich einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung unserer Kenntnisse dieser Gruppe zu werfen (vergl. die historische Einleitung). Mosander hatte im Jahre 1843 die aus Gadolinit gewonnene „Yttererde" mittels Ammoniak- und Oxalatfraktionierungen in drei Komponenten: Erbinerde, Terbinerde und Yttererde gespalten, und zwar nannte er Erbinerde ein gelbes Oxydgemisch mit farblosen Salzen, Terbinerde dagegen ein farbloses Oxydgemisch mit rosa gefärbten Salzen. Die umgekehrte Nomenklatur hat sich durch die grundlegende Untersuchung von Bahr und Bunsen eingebürgert, welche ebenso, wie vorher schon Berlin und Popp die Existenz einer „Terbinerde" überhaupt leugneten und unter Erbinerde ein rosa gefärbtes Oxyd verstanden, welches ebenso gefärbte Salze lieferte und ein charakteristisches Absorptionsspektrum aufwies. Diese Nomenklatur ist auf den Vorschlag von Delafontaine und Marignac hin allgemein akzeptiert worden. Die Existenz der Terbinerde (Erbinerde von Mosander), gekennzeichnet durch gelbe Farbe und Superoxydbildung, hielt dagegen Delafontaine aufrecht, indem er die — wie wir heute sagen können — wahrscheinlich richtige Ansicht vertrat, die Abwesenheit der Terbinerde in Bahr und Bunsens Yttererden sei dadurch zu erklären, daß sie bei der Entfernung der Ceriterden mittels Kaliumsulfat gleichzeitig die Terbinerden aus ihrem Material herausfraktioniert hätten. Die späteren Untersuchungen von Delafontaine, Marignac, Lecoq de Boisbaudran und Cleve haben die Auffassung von Delafontaine bestätigt. Wesentlich hierfür war auch der Umstand, daß Delafontaine von der Verarbeitung des an Terbinerden armen Gadolinits zu der des in dieser Beziehung ergiebigeren Samarskits übergegangen war und eine neue wirksame Trennungsmethode, die Fraktionierung der ameisensauren Salze eingeführt hatte. Im Jahre 1880 isolierte Marignac aus den Terbinerden das Gadolinium durch fraktionierte Behandlung derselben mit Kaliumsulfat. Hierdurch, sowie durch die Entdeckung des Samariums durch Lecoq de Boisbaudran wurde eine fruchtbare Behandlung des Problems der Terbinerden überhaupt erst möglich. Gadoliniumoxyd charakterisiert sich als eine farblose Erde, deren Löslichkeit in gesättigter Kaliumsulfatlösung sie einerseits von den leichter löslichen Terbin- und Yttererden, andererseits von der schwerer löslichen Samarerde unterscheidet. Durch die nachfolgenden Arbeiten

von Lecoq de Boisbaudran wurden Marignacs Feststellungen bestätigt; ebenso ergaben die späteren Untersuchungen von Bettendorf und Benedicks die Einheitlichkeit des Gadoliniums. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Präparate dieser Forscher geringe Mengen des später entdeckten Europiums enthielten und auch von Terbium nicht völlig frei waren; eine vollständige Reindarstellung dürfte vielmehr erst durch die Anwendung der vervollkommneten Trennungsmethoden von Demarçay und von Urbain und Lacombe erzielt worden sein (s. Eberhard[714])).

Die Existenz der Terbinerde wurde durch eine Untersuchung von Krüß und Hofmann aus dem Jahre 1893 wieder in Frage gestellt. Sie kamen nach Anwendung aller Trennungsmethoden auf die Spaltung des Erdgemisches aus Gadolinit, die sich bis dahin bewährt hatten sowie unter Benutzung eines neuen Verfahrens — der Fällung mit Anilin — zu dem Resultate, daß eine Terbinerde mit dem Atomgewicht 159 nicht existiert. Dem widersprachen jedoch durchaus die früheren Feststellungen von Lecoq de Boisbaudran[269]), dem es schon 1886 gelungen war, das Terbium durch Ammoniak- und Kaliumsulfatfällungen stark anzureichern und ein dunkelgelbes Oxyd mit einem Gehalt von 0,7 Proz. an superoxydbildender Erde zu erhalten. Ein noch dunkleres Oxyd gewann 1902 Marc[576]) aus den Endfraktionen der Chromatfraktionierung der Monazitsanderden; trotzdem kam er zu dem wichtigen Resultat, daß die färbende Erde — also das eigentliche „Terbium" — nur in sehr geringer Menge in diesem und in allen früher dargestellten, als Terbinerde bezeichneten Produkten, vorhanden gewesen sein könne. Es ist hiernach zweifellos, daß bis dahin alle Terbiumpräparate im wesentlichen aus Gadolinium bestanden haben, eine Auffassung, die von Feit[692]) in überzeugender Weise zuerst klar ausgesprochen wurde. Feit gelang es, aus den Endlaugen der Fraktionierung der Ceriterden als Magnesiumdoppelnitrate (siehe das vorige Kapitel) durch Umkristallisieren der freien Nitrate aus Salpetersäure, sowie durch Anwendung des Auerschen Oxydverfahrens, durch Ammoniak- und Oxalatfraktionierungen, ein Gemenge von Gadolinium- und Terbiumoxyd mit zimtbrauner Farbe zu gewinnen, dessen Terbiumgehalt er auf über 12 Proz. schätzte. Dieses Resultat bezeichnet wohl ungefähr das Maß dessen, was die früher bekannten Methoden in bezug auf die Abscheidung des Terbiums zu leisten vermochten. Schließlich hat Urbain gezeigt, daß man durch Fraktionieren der Nitrate der Terbinerden unter Zusatz von Wismutnitrat, ferner durch Fraktionieren der Nickeldoppelnitrate, oder auch durch Fraktionieren der Äthylsulfate reines Terbium erhalten kann und daß dieses in der Reihe der Erden unmittelbar dem Gadolinium folgt.

Nach der Entdeckung des Samariums und Gadoliniums (1879 u. 1880) schienen sich im Gebiete dieser Gruppe noch einige andere Bestandteile durch charakteristische Linien im Kathodolumineszenz- resp. Fluoreszenzspektrum zu verraten. Die diesbezüglichen Beobachtungen, welche in der Polemik zwischen Crookes und Lecoq de Boisbaudran — siehe die historische Einleitung — eingehende Erörterung fanden, führten zu der Annahme der hypothetischen Erden Z_α, Z_β und Z_γ, während Demarçay bei der fraktionierten Scheidung des Didyms vom Samarium ein neues Element S spektroskopisch konstatierte. Hierzu kamen nach den Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran 1892 noch zwei durch ihre Funken- bezw. Fluoreszenzspektra charakterisierte Bestandteile des Samariums Z_ϵ und Z_ζ und als wahrscheinlich neues Element der Terbinerde Z_δ. Zwischen Samarium und

Gadolinium sollte ferner nach Demarçay noch eine Erde Σ stehen. Letztere wurde von Demarçay im Jahre 1900 durch Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate aus Salpetersäure isoliert und mit Z_ε und Z_ζ für identisch befunden; sie erhielt endgültig den Namen Europium. Die Reindarstellung des Europiums erfolgte durch Urbain und Lacombe[653]) im Jahre 1904 mittels Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate unter Zusatz von Wismutnitrat. Bei erneuter Untersuchung der Terbinerden glaubte Demarçay im Jahre 1900 wiederum eine Reihe neuer Bestandteile durch funkenspektroskopische Prüfung verschiedener Fraktionen zu erkennen, denen er die provisorischen Bezeichnungen Γ, Δ (vielleicht identisch mit Lecoqs Z_γ), Ω und Θ zuerteilte. Außerdem erschien in den dem Gadolinium benachbarten Fraktionen, die sich durch die braune Farbe ihres Oxyds als terbiumhaltig erwiesen, die Absorptionsbande λ 487,7, die Lecoqs Z_δ charakterisierte.

Wie schließlich Urbain gezeigt hat, kommt die Z_δ-Bande dem eigentlichen, von ihm im reinen Zustande dargestellten Terbium zu. Dieses zeigt außerdem im Funkenspektrum die Γ-Linien und im Fluoreszenzspektrum die von Lecoq de Boisbaudran beobachtete Z_β-Bande.

Es ist demnach:

Europium identisch mit Z_ε, Z_ζ und Σ,
Terbium identisch mit Z_β, Z_δ und Γ.

Abscheidung und Trennung der Terbinerden. Als Ausgangsmaterial eignen sich die leichtest löslichen Endprodukte der Ammonium- oder Magnesiumdoppelnitratfraktionierung. Die Abscheidung der Ceriterden mit Kalium- oder Natriumsulfat ist, wie bereits erwähnt, nicht vorteilhaft, weil ein Teil der Terbinerden in den Niederschlag der Doppelsulfate eingeht.

a) Fraktionierte Fällung mit Ammoniak. Bei der fraktionierten Fällung samariumhaltiger Terbinerde mit Ammoniak, ein Verfahren, das in Kombination mit anderen Methoden vielfach angewendet worden ist, konzentriert sich das Terbium in den ersten Fällungen, ihm folgt das Samarium und schließlich das Gadolinium. Hiernach wäre Samariumoxyd weniger basisch als Gadoliniumoxyd. Es bedeutet diese Tatsache eine Durchbrechung der Regel, daß im allgemeinen die stärker elektropositiven Erden schwerer lösliche Doppelsulfate und Doppelnitrate bilden als die schwächer elektropositiven. (Vergl. Lecoq de Boisbaudran[345]), Bettendorf[358]), Benedicks.[491]))

b) Fraktionierte Kristallisation der Kalium- oder Natriumdoppelsulfate. In einem samarium- und didymhaltigen Gemenge der Yttererden scheiden sich auf Zusatz von gesättigter Kaliumsulfatlösung die Ceriterden sofort ab unter Mitnahme eines Teiles der Terbinerden. In ceriterdefreien Lösungen scheidet Kaliumsulfat erst nach längerer Zeit oder bei fortgesetztem Schütteln Doppelsulfate ab und zwar fällt erst Gadolinium, dann Terbium aus. Die ausführlichsten Mitteilungen über die Methode in ihrer Anwendung auf die Spaltung der Terbinerden finden wir in Marignacs Abhandlung: „Sur les terres de la Samarskite", die die Entdeckung des Gadoliniums enthält.[201]) Nach Eliminierung der schwächeren Basen der Yttererdengruppe durch partielle Zersetzung der Nitrate werden die Erden, die im wesentlichen Yttrium, Samarium und Terbinerden enthalten, in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gelöst; die konzentrierte Lösung wird mit gesättigter Kaliumsulfatlösung sukzessive versetzt. Hierdurch erhält man eine

erste Serie Kaliumsulfatfällungen von absteigender Löslichkeit. Die weitere Verarbeitung derselben gestaltet sich sehr umständlich, weil, um Störungen im Gange der Fraktionierung zu vermeiden, jede Fraktion vor der Wiederauflösung in das neutrale Sulfat übergeführt werden muß. (Kochen des Doppelsulfates mit Kalilauge, Auswaschen des Hydroxyds, Lösen desselben, Fällung des Oxalats, Verglühen desselben und Überführen in Sulfat.) Die Auflösung der Sulfate geschieht nach Marignac am besten, indem man sie fein gepulvert mit einer halbgesättigten Kaliumsulfatlösung verreibt; auf diese Weise findet die Lösung leichter statt als mit reinem Wasser. Durch lange fortgesetzte Fraktionierung und systematische Vereinigung von Fraktionen ungefähr gleicher Löslichkeit werden 4 Hauptfraktionen gewonnen: 1. Leichtest löslich: Yttrium, Terbium; 2. Gadolinium, wird durch weitere K_2SO_4-Fraktionierung gereinigt; 3. Schwerer löslich: Samarium, Didym; 4. Schwerst löslich: vorwiegend Didym. — Auch Bettendorf[358]) benutzte außer Ammoniakfällungen, die Fraktionierung mit Kaliumsulfat, um Gadolinium von Samarium zu befreien, indem er die Lösung in verschlossenen Flaschen mit einem Überschusse von K_2SO_4 schüttelte. Delafontaine[155]) fraktionierte nach Entfernung der Ceriterden mittels Kaliumsulfat mit Natriumsulfat und lies dann Oxalat- und Formiatfraktionierungen folgen. — Lecoq de Boisbaudran[245]) setzte die Fällungen mit Kaliumsulfat bis in die leichtest löslichen Fraktionen fort, indem er in diesen das Doppelsulfat durch Alkoholzusatz ausschied.

c) Fraktionierte Kristallisation der Oxalate. Schon Mosander hatte die Trennung der Yttererden durch fraktionierte Fällung mit Kaliumbioxalat vorgenommen, ebenso verfuhr Delafontaine[94]) bei der Trennung der Gadoliniterden; es fallen hierbei Kaliumdoppeloxalate aus, und zwar sind die der Terbinerden schwerer löslich als die der Erbin- und Yttererden. Später fraktionierte Delafontaine[155]) die vorher durch Kaliumsulfatfällungen angereicherten Terbinerden in salpetersaurer Lösung mit freier Oxalsäure, deren Lösung er tropfenweise zusetzte, bis ein bleibender Niederschlag entstand. Das Terbium geht hierbei in die ersten Fraktionen, auch Marignac[160]) benutzte die Methode zur Scheidung der Terbinerden des Gadolinits von Erbium und Yttrium.

d) Fraktionierte Kristallisation der Formiate. Delafontaine[150]) hat zuerst die Schwerlöslichkeit der Formiate der Terbinerden zu deren Abscheidung und Trennung benutzt. Die Oxyde lösen sich in wässriger Ameisensäure leicht auf; beim Eindampfen der Lösung scheiden sich die Formiate als weißes mikrokristallinisches Pulver ab. Ein Teil derselben bleibt in den yttererdereichen Laugen, deren Bestandteile sich durch fortgesetztes Fraktionieren nicht weiter trennen lassen. Diese Tatsache scheint Delafontaine zu der Ansicht geführt zu haben, daß diese Laugen eine neue Erde, das Philippium enthielten (s. Urbain[502])). Die Reihenfolge, in der sich die Formiate abscheiden, ist dieselbe wie bei der Kaliumsulfatscheidung; es scheidet sich also zuerst das Gadolinium resp. Samarium ab. Urbain empfiehlt die Methode zur Abscheidung der Terbinerden aus den letzten Laugen der Doppelnitratfraktionierung. Sie ist zur Darstellung von Gadolinium und Terbium, in Kombination mit den vorstehend angeführten Verfahren vielfach angewandt worden, z. B. Delafontaine[150, 155]), Marignac[201]), Krüß und Hofmann[372]), Feit[692])

e) Fraktionierte Kristallisation der Äthylsulfate. Dieses neue

Prinzip der Fraktionierung ist von Urbain eingeführt worden. Ebenso wie durch Kaliumsulfatfällungen kann man die Reihe der seltenen Erden auch durch fraktionierte Kristallisation der Äthylsulfate aus Wasser oder aus Alkohol in drei Hauptgruppen von absteigender Löslichkeit: Ceriterden, Terbinerden und Yttererden scheiden. Die Darstellung der Äthylsulfate geschieht durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit den Sulfaten, die absolut frei von Schwefelsäure sein müssen, Hat man die Ceriterden mit Kaliumsulfatfällungen zum größten Teile entfernt, so kristallisieren die Äthylsulfate der Terbinerden gemischt mit den Resten der Ceriterden und mit Yttriumäthylsulfat als schwerst lösliche Fraktionen aus, begrenzt nach der leichter löslichen Seite durch Holmium-Dysprosium-Fraktionen.

In der am schwersten löslichen Gruppe erreicht man eine Grenze der Fraktionierung, die durch ein konstantes Atomgewicht 97 bezeichnet wird, ein Beweis dafür, daß Yttrium (89) der Hauptbestandteil ist. Durch weitere Fraktionierungen erhält man Unterfraktionen mit den Atomgewichten 89 bis 152; es gelingt also eine vollständige Scheidung in Terbinerden (Gadolinium-Terbium) einerseits und Yttrium andererseits. Diese Untersuchungen wurden von Urbain an Erdgemengen angestellt, die teils aus Monazitsand, teils aus Äschynit gewonnen worden waren.*)

f) Fraktionierte Kristallisation der Nitrate oder Doppelnitrate aus konzentrierter Salpetersäure. Die vorstehend beschriebenen Methoden dürften sich nach den mit ihrer Anwendung erzielten Resultaten zu urteilen, mehr zur Anreicherung der Terbinerden und zu ihrer Abtrennung von den anderen Gruppen der Yttererden eignen, als zu einer vollständigen Zerlegung derselben in ihre Bestandteile; in einigermaßen reinem Zustande kann man durch sie nur das Gadolinium gewinnen. Die Entdeckung und Reindarstellung der sehr geringen Mengen Europium und Terbium, die in ihnen enthalten sind, erforderte jedoch Methoden, die eine annähernd vollständige Aufarbeitung des kostbaren Materials gestatten, d. h. die so geartet sind, daß die Anzahl der Mittelfraktionen auf ein Minimum reduziert wird. Dieser Anforderung entspricht das von Demarçay begründete Verfahren der Fraktionierung der freien Nitrate oder der Magnesiumdoppelnitrate aus starker Salpetersäure, noch besser die von Urbain und Lacombe eingeführte Modifikation, nach der die Fraktionierung unter Zusatz von Wismutnitrat vorgenommen wird.

Durch fraktionierte Kristallisation der Nitrate samariumreicher Terbinerden aus rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,45) gelang es Demarçay[402]), zwischen dem schwerer löslichen Gadoliniumnitrat und dem leichter löslichen Samariumnitrat das Nitrat des Europiums anzureichern. Die Löslichkeit der Nitrate der seltenen Erden in Salpetersäure sinkt in der Reihe der Ceriterden vom Lanthan bis zum Samarium, erreicht ein Minimum beim Gadolinium und steigt dann wieder bis zum Ytterbium an. Bessere Resultate

*) Die von Urbain erhaltenen Resultate sind auch aus dem Grunde von Interesse, weil sie zeigen, daß die Yttererden eine neue Erde vom Atomgewichte 97—100, wie sie von Schützenberger und Boudouard auf Grund ihrer Fraktionierungen angenommen wurde, nicht enthalten. Es scheint, daß man in den stark yttererdehaltigen Fraktionen unabhängig von der angewandten Methode stets zunächst zu einer Fraktionierungsgrenze — Atomgewicht ungefähr 100 — gelangt, die das Vorliegen eines einheitlichen Stoffes vortäuscht.

ergab die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate vom Typus $2M(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ aus Salpetersäure. Die Löslichkeit derselben sinkt, ebenso wie ihre Stabilität in der Reihenfolge Samarium, Europium, Gadolinium.[496]) Wie bereits in dem Kapitel über die Scheidung der Ceriterden angeführt wurde, gelingt es mittels dieser Methode verhältnismäßig leicht, reines Neodym und neodymfreies Samarium herzustellen. Langwieriger und schwieriger ist die Scheidung des Europiums von Samarium und von Gadolinium. Für eine erfolgreiche Ausübung des Verfahrens ist es erforderlich, größere Mengen anderer Yttererden zunächst durch fraktionierte Kristallisationen der einfachen Nitrate aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 zu entfernen. Durch Verfolgung dieser Methode konnte Demarçay[510, 515, 543]) eine kleine Menge der Europiumerde annähernd rein isolieren und ein Gadolinium herstellen, das nur minimale Verunreinigungen an Europium, Yttrium und Terbium enthielt. —

Urbain und Lacombe führten diese Untersuchungen von Demarçay fort und vervollkommneten das Verfahren, indem sie die Magnesiumdoppelnitrate in Gegenwart von Magnesium-Wismutnitrat umkristallisierten, gestützt auf die von Bodman[456]) beobachtete Isomorphie von Wismutnitrat mit gewissen Nitraten der seltenen Erden (vergl. auch Urbain und Lacombe, C. r. **137**, 568, 1903). Setzt man den nicht kristallisierenden Laugen von der Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate Magnesiumwismutnitrat zu, so regt dieser Zusatz die Kristallisation von neuem an und die Fraktionierung verläuft nun derart, daß sich das Wismutsalz zwischen das des Samariums und das des Europiums einschiebt. Auf diese Weise gelingt es, diese beiden Erden quantitativ voneinander zu trennen, so zwar, daß die Anzahl der Zwischenfraktionen und damit die Substanzverluste sehr geringe werden. Nicht ganz so leicht läßt sich die Trennung des Europiums von dem ihm folgenden Gadolinium bewerkstelligen, jedoch gelingt auch diese Scheidung, da die Löslichkeitsdifferenz zwischen dem Magnesiumdoppelnitrate des Europiums und dem des Gadoliniums eine ziemlich erhebliche ist (Urbain und Lacombe[626, 639, 653]), Urbain[682])). Setzt man nun die Fraktionierung über das Gadolinium hinaus fort, indem man nunmehr nicht die Doppelnitrate, sondern die einfachen Nitrate unter Zusatz von Wismutnitrat weiter fraktioniert, deren Löslichkeit vom Gadolinium an nach den Yttererden zu wieder steigt, so schiebt sich das Wismutsalz an einer zweiten Stelle, nämlich zwischen dem Gadolinium und dem Dysprosium ein, und zwar enthält die Zwischenfraktion neben reinem Wismutnitrat das Terbium, dessen Nitrat demnach gleiche Löslichkeit besitzt wie jenes. Auf diese Weise läßt sich also das Gadolinium völlig vom Terbium und dieses von dem ihm folgenden Dysprosium und den Erbinerden trennen. Dasselbe Resultat erzielte Urbain durch fraktionierte Kristallisation der Nickeldoppelnitrate und der Äthylsulfate der Terbinerden.*) Um die letzten Spuren des Gadoliniums aus dem Terbium zu entfernen, erwiesen sich Ammoniakfraktionierungen als wirksam. Auf diese Weise wurden 7 g völlig reiner Terbinerde erhalten (Urbain[703, 721])).

Die Arbeiten von Demarçay, Urbain und Lacombe und von Urbain

*) Ausführlichere Angaben über die Art der Arbeitsweise lassen sich nicht machen, da die Mitteilungen von Urbain in den Compt. rend. sehr kurz gehalten sind.

haben demnach das Gebiet der Terbinerden vollkommen aufgeklärt. Ihre wichtigsten Ergebnisse bestehen in der Isolierung des Europiums, der Reindarstellung dieser Erde sowie der des Gadoliniums und Terbiums, und in dem Nachweise daß andere, noch unbekannte Erden in diesem Gebiete nicht vorhanden sind. Die völlige Reinheit der durch die oben angegebenen Methoden gewonnenen Europium- und Gadoliniumpräparate ist durch eine spektrographische Untersuchung von Eberhard[714]) außer Zweifel gestellt. (Vergl. hierzu Crookes.[694, 711]))

Europium.

Atomgewicht des Europiums, Eu = 151,93.

a) Wahl des Atomgewichts.

Über die Entdeckung des Europiums wurde schon im Artikel Atomgewicht des Samariums unter 4a) und im vorigen Kapitel das hier Nötige angeführt. Es erweist sich als das Spaltungsprodukt des alten Samariums, welches durch Fraktionieren in das neue Samarium und in das Europium zerlegt wurde. Seine Entdecker sind Lecoq de Boisbaudran (1892) und Demarçay (1896).

Im reinen Zustande wurden die Verbindungen des Europiums erst im Jahre 1904 von Urbain und Lacombe[1]) dargestellt. Wir wissen bisher nur, daß es ein Oxyd, ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Sulfat bildet. Dem Oxyd geben wir, wegen seiner chemischen Analogie mit anderen Erden, gleich den letzteren die Formel Eu_2O_3, von dem Sulfat und seinem Hydrat nehmen wir an, daß sie nach $Eu_2(SO_4)_3$ und $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ zusammengesetzt sind, da das letztere höchstwahrscheinlich mit den Sulfat-Oktohydraten der meisten übrigen seltenen Erdelemente isomorph ist. Unzweifelhaft sind auch die Doppelnitrate des Europiums mit denen des Wismuts und der dreiwertigen Erdelemente isomorph.

Eine physikalisch-chemische Untersuchung der Verbindungen des Europiums wäre sehr erwünscht.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Demarçay[2]), 1900, findet das Atomgewicht des Σ-Z angenähert zu 151. Der Name Europium wurde dem Element von Demarçay[3]) erst 1901 gegeben.

2. Urbain und Lacombe[1]) erhielten durch mühevolles Fraktionieren eines rohen, zwischen dem Samarium und Gadolinium liegenden Materials fünf Fraktionen im Gesamtgewicht von 7,5 g Eu_2O_3, welche sich spektralanalytisch als frei von Samarium und Gadolinium erwiesen. Von dem in diesen Fraktionen 15—19 enthaltenen Europium wurde das Atomgewicht bestimmt und dasselbe blieb von Fraktion zu Fraktion unverändert.

Zur Atomgewichtsbestimmung wurde, wie beim Samarium, zunächst das neutrale Sulfat-Oktohydrat (A) bereitet, dieses wurde bei 375° in das wasserfreie Sulfat und letzteres durch Glühen bei 1600° in das Oxyd übergeführt. Für das Atomgewicht wurden bei Anwendung derselben Salzprobe je drei Werte erhalten und zwar durch Ermittelung der folgenden drei Verhältnisse:

I) $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Eu_2(SO_4)_3$,

II) $Eu_2(SO_4)_3 : Eu_2O_3$

und III) $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Eu_2O_3$.

Die Berechnungen der Atomgewichte sind von den Verfassern auf O = 16 bezogen, aber wie ich mich durch Zurückrechnen der Resultate überzeugte, wurden von ihnen für die übrigen zwei Elemente die folgenden unrichtigen Atomgewichte verwendet: H = 1,0 und S = 32,0. Ein vollständiges Umrechnen der Resultate ließ sich nicht ausführen, weil sich in den Angaben der gewogenen Mengen Druckfehler befinden. Ich führe deshalb die Originalzahlen der Verfasser an und zuletzt erst die von mir durch Umrechnen mit den korrekten Atomgewichten erhaltenen Atomgewichte.

	Gewichte in g			Atomgewicht		
	A	B	C	Aus	Aus	Aus
	$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$Eu_2(SO_4)_3$	Eu_2O_3	A:B	B:C	A:C
15.	1,7787	1,4303	0,8500	151,58	151,77	151,72
16.	2,4785	1,9935	1,1748	151,94	151,80	151,83
17.	2,4777	1,9449	1,1554	152,17	151,61	151,74
18.	2,4831	1,9968	1,1870	151,64	151,89	151,83
19.	2,2988	1,8488	1,0990	151,80	151,88	181,86
Mit unrichtigen Atomgewichten berechnet. Mittel:				151,826	151,790	151,796
Mit H = 1,00762 und S = 32,06 umgerechnet:				151,996	151,930	151,940

Als Mittel der drei Reihen berechne ich das Atomgewicht des Europiums zu Eu = 151,955. Nimmt man aber, mit den Verfassern an, daß „das Atomgewicht des Europiums = 151,79 von dem wahren Wert um weniger als 0,06 abweicht", so wird die entsprechende, auf die richtige Basis berechnete Zahl Eu = 151,93.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Eu =
Demarçay	1900	$Eu_2O_3 : Eu_2(SO_4)_3$	151
Urbain und Lacombe	1904	$Eu_2(SO_4)_8 \cdot 8H_2O : Eu_2(SO_4)_3$	152,00
		$Eu_2(SO_4)_3 : Eu_2O_3$	151,93
		$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Eu_2O_3$	151,94

Das Atomgewicht des Europiums beträgt, vorausgesetzt, daß es sich als weiter unzerlegbar erweisen sollte[4]:

Eu = 151,93 (II—III)

mit einer nicht leicht zu schätzenden Unsicherheit. In der internationalen Atomgewichtstabelle von Januar 1905 fehlt dieses Element. Brauner.

Literatur s. S. 360).

Das Europium ist von Demarçay zuerst isoliert und von Urbain und Lacombe in reinem Zustande dargestellt worden; bei der Scheidung der Terbinerden mittels der Magnesiumdoppelnitrate kristallisiert das Europiumsalz als am schwersten löslich zuerst; ihm folgen Gadolinium und Terbium. Im Monazitsande sind nach Urbain und Lacombe[653]) ungefähr 0,002 Proz. des Oxyds enthalten. Nach der Seite der Ceriterden schließt sich ihm das Samarium an. Näheres über die Entdeckungsgeschichte und die Darstellung siehe im vorigen Kapitel.

Europiumoxyd, Eu_2O_3. Das Oxyd wird von Demarçay[510]) und von Urbain und Lacombe[653]) als ganz schwach rosa gefärbt beschrieben; wird es durch Glühen des Sulfats bei hoher Temperatur (1600°) gewonnen, so ist die Färbung intensiver. Dieselbe Färbung zeigen die Salze und deren Lösungen.

Europiumsulfat, $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, blaßrosa gefärbte Kristalle (Urbain und Lacombe[653])).

Spektrum. Absorptionsspektrum. Die schwach rosa gefärbten Salzlösungen zeigen nach Demarçay[510]) in stark salpetersaurer Lösung folgende Banden:

λ 590	sehr schwach.
570	schmal, schwach.
535	unklar, ziemlich schwach.
525	schmal, klar, ziemlich stark.
465	(Mitte), breite Bande, stärkste des Spektrums.
395,5	unklar, mäßig stark, breit.
385,5	unklar, breit, ziemlich schwach.
380,5	unklar, breit, schwach.

Das Spektrum ist wenig charakteristisch und im ganzen von schwacher Intensität. —

Funkenspektrum. Das Funkenspektrum ist sehr glänzend. Messung von Demarçay.[510]) Es zeigt die von Lecoq de Boisbaudran[357]) im Funkenspektrum des Samariums beobachteten und einer neuen Erde Z_ε zugeschriebenen 3 blauen Linien in stärkster Intensität. Ultravioletter Teil des Funkenspektrums. Exner und Haschek, Sitzungsber. Wien 1902, Kl. IIa, **111**, 42. Bei Umkehrung des Funkens (spectre de renversement) erhält man ein ebenfalls sehr glänzendes Spektrum, das die Bande λ 615 enthält, die Lecoq de Boisbaudran für eine Erde Z_ζ charakteristisch hielt.[364a, 369])

Das Kathodolumineszenzspektrum enthält in stärkster Intensität die „raie anomale" von Crookes (s. unter „Spektrum des Samariums") die einem hypothetischen „Meta-Element" S_δ angehören sollte. Ganz reines Europiumoxyd zeigt keine Lumineszenz. Das Spektrum ist besonders glänzend, wenn man Calciumsulfat oder Calciumoxyd mit Spuren von Europiumoxyd versetzt (Demarçay[543]), Urbain[723])).

Bogenspektrum. Exner und Haschek: Die Wellenlängen der Bogenspektra". Leipzig und Wien bei Franz Deuticke 1904; dieselben Sitzungsber. Wien. Akad. 1902, Kl. IIa, **111**, 42. — Die intensivsten Linien des Bogenspektrums sind nach Eberhard[714]) von strahlender Helligkeit und gestatten einen sehr empfindlichen Nachweis des Europiums. Es ist z. B. die Gegenwart dieses Elements in den Rohoxyden aus Monazitsand, wenn sie frei von Cer sind, spektrographisch leicht zu erkennen.

Gadolinium.

Das Gadolinium wurde von Marignac[201]) aus den Erden des Samarskits im Jahre 1880 durch fraktionierte Fällung mit Kaliumsulfat isoliert. In bezug auf die Löslichkeit seiner Salze steht das Element zwischen dem Europium und dem Terbium, in bezug auf seine Basizität scheint es dagegen seine Stelle zwischen Neodym und Samarium einzunehmen, da es nach den Angaben von Lecoq de Boisbaudran[345]), Bettendorf[358]) und Benedicks[491]) bei Fällungen samariumhaltiger Terbinerden mit Ammoniak sich als stärker elektropositiv erweist, als das Samarium. — Näheres über die Entdeckungsgeschichte und die Darstellung des Gadoliniums siehe im vorhergehenden Kapitel. Von neueren Untersuchungen über das Element kommen besonders in Betracht: Bettendorf[358]), Benedicks[491]), Marc[637]), Demarçay[515]) und die im Kapitel über die Trennungen der Terbinerden besprochenen Untersuchungen von Urbain und Lacombe. — Die Beimengungen, die dem Gadolinium selbst bei weit getriebener Fraktionierung am hartnäckigsten anhaften, sind naturgemäß kleine Mengen von Europium und von Terbium. Letzteres verrät sich durch eine schwach gelbe Färbung des an sich farblosen Oxyds*); eine Verunreinigung an Europium ist nur durch das Bogenspektrum zu konstatieren, da das Absorptionsspektrum des Europiums zu schwach ist. Die älteren, zur Scheidung der Terbinerden angewandten Methoden: Ammoniakfällungen, Kristallisation der Doppelsulfate, der Oxalate, der Formiate, die in verschiedener Kombination angewandt worden sind, haben wahrscheinlich niemals zur völligen Reindarstellung des Gadoliniums geführt, die, wie es scheint, nur durch Nitrat- oder Magnesiumdoppelnitratfraktionierungen nach Demarçay oder nach Urbain und Lacombe erzielt werden kann. —

Das Gadolinium bildet ein farbloses Oxyd und farblose Salze, deren Lösungen im optischen Gebiete des Spektrums nicht absorbieren. Die folgenden Angaben über die Verbindungen des Gadoliniums sind der Monographie von Benedicks[491]) entnommen. Das Material wurde von Benedicks gewonnen durch Fraktionierungen der Nitrate in konzentrierter Salpetersäure (nach Demarçay) und Ammoniakfraktionierungen.

Atomgewicht des Gadoliniums, Gd = 157,24.

a) Wahl des Atomgewichts.

Vom Gadolinium ist bisher nur ein (H—)Äquivalent bekannt. Dasselbe beträgt $gd^{I} = 52,4$. Wir nehmen das Dreifache davon, d. i. eine Zahl von

*) Nach Eberhard[714]) kann allerdings auch ein ganz farbloses Gadoliniumoxyd noch spektroskopisch nachweisbare Verunreinigungen an farbigen Erden enthalten.

der Größenordnung 157 als das Atomgewicht und für seine Salze die Verbindungsform GdX_3 aus den folgenden Gründen an:

1. Das Verhalten der Salze des Gadoliniums in wässriger Lösung zeigt, daß in denselben das dreiwertige Kation $Gd^{\cdots}$ enthalten ist (Brauner und Švagr).

2. Das Sulfat-Oktohydrat $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ist isomorph mit den analogen Verbindungen anderer, unzweifelhaft dreiwertiger Erdelemente.

3. Es ist bisher nicht gelungen, die Eigenschaften des Gadoliniums und seiner Verbindungen in ungezwungener Weise als periodische Eigenschaften des Atomgewichts 157 auszudrücken.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Marignac[1]), 1880, der Entdecker des Gadoliniums, gab dem Element die vorläufige Bezeichnung *Yα*. Er bestimmte das „Äquivalent" von *YαO* zu 120,5. Daraus folgt das Atomgewicht Gd = 156,75. Nähere Angaben fehlen.

2. Lecoq de Boisbaudran[2]) 1890 findet für das Atomgewicht die folgenden Werte: Gd = 155,33 156,06 155,76 und 156,12. Den letzten Wert bevorzugt er vor den übrigen, doch fehlen alle näheren Angaben. (Ist S = 32 angenommen?)

3. Cleve, 1890(?), zitiert bei Boisbaudran[2]), fand das Atomgewicht Gd = 154,15 155,28 155,1 154,77. Auch hier fehlt alles Nähere. Ich nehme das Maximum 155,28 in die Übersicht.

4. Bettendorf[3]), 1891, führte seine Atomgewichtsbestimmungen durch Synthese des Sulfats aus dem Oxyd aus.

Gd_2O_3 g	$Gd_2(SO_4)_3$ g	Proz. Gd_2O_3 im Sulfat
1,0682	1,7779	60,082
1,0580	1,7611	60,076
1,0796	1,7969	60,081
		Mittel: 60,080

Aus der letzteren Mittelzahl ergibt sich das Atomgewicht Gd = 156,72.

5. Benedicks[4]), 1900, bestimmte das Atomgewicht in dem von ihm sorgfältig gereinigten Gadoliniummaterial ebenfalls mittels der synthetischen Sulfatmethode. Es folgen die von mir neuberechneten Daten:

Gd_2O_3 g	$Gd_2(SO_4)_3$ g	Atomgew. Gd =
0,4308	0,7171	156,70
0,5675	0,9451	156,48
0,5726	0,9534	156,57
0,6785	1,1301	156,42
0,7399	1,2329	156,23
1,3253	2,2063	156,52
		Mittel: 156,51

Der Verfasser berechnet mit S = 32, Gd = 156,38.

6. Brauner, 1904 (Privatmitteilung), führte die Atomgewichtsbestimmung mittels eines von Cleve herrührenden Gadoliniumoxyds, welches Cleve als „not perfectly pure" bezeichnete. Es wurden aus 0,88 884 g Gd_2O_3 1,48 257 g $Gd_2(SO_4)_3$ und 1,83 903 g $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ erhalten, woraus sich das Atomgewicht Gd = 155,78 — eine etwas niedrige Zahl — ergibt.

7. Marc[5]), 1904, führte, nach der synthetischen Sulfatmethode, mit dem

von ihm dargestellten, von anderen Erden möglichst befreiten Gadoliniummaterial, zwei Versuche aus.

Gd_2O_3 g	$Gd_2(SO_4)_3$ g	Atomgew. Gd =
0,2201	0,3666	156,42
0,2444	0,4070	156,46
	Mittel:	156,46

Der Verfasser berechnete Gd = 156,33.

8) Urbain[6]), 1905. Der Verfasser bereitete seine reinsten Gadoliniumpräparate durch Fraktionieren von 1 kg roher Gadoliniumerde in der Form des Nickeldoppelnitrates und erhielt ein von *Zδ* (Terbium) und Europium vollkommen freies Gadoliniummaterial, welches sich in allen Fraktionen 18—23 als homogen erwies, indem es durchweg das gleiche Atomgewicht ergab. Dem Verfasser wollte es nicht gelingen, das wasserfreie Sulfat genau zu wägen, da dasselbe im Exsikkator viel Luft absorbieren soll. Es wurde deshalb das Sulfat-Oktohydrat direkt zum Oxyd verglüht und das Atomgewicht nur aus dem Verhältnis $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Gd_2O_3$ ermittelt.

Hier folgen die von mir mit H = 1,00762 umgerechneten Data.

Fraktion	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ g	Gd_2O_3 g	Proz. $SO_3 + 8H_2O$	Gd =
18	1,9256	0,9350	51, 443	157,36
19	1,9749	0,9589	51, 445	157,36
—	1,9975	0,9698	51, 449	157,33
20	2,1083	1,9231	51, 472	157,16
—	1,8993	0,9214	51, 486	157,05
21	2,2065	1,0707	51, 475	157,14
—	1,9535	0,9479	51, 476	157,13
22	2,2008	1,0685	51, 449	157,33
—	2,2482	1,0914	51, 454	157,29
23	2,1932	1,0646	51, 459	157,25
		Im Mittel	51,4608	157,24
		Proz. Gd_2O_3	48,5392.	

Das Atomgewicht ist demnach Gd = 157,24. Bei der Benutzung der letzten Fraktionen 35—39 erhielt der Verfasser fast dasselbe Atomgewicht Gd = 157,26.

Es muß angenommen werden, daß alles Material, welches zu den zwischen den Jahren 1880—1905 ausgeführten Bestimmungen 1—7 diente, mit Erdelementen von kleinerem Atomgewicht als 157 verunreinigt war. Am besten von allen denselben ist die älteste Zahl von Marignac!

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Gg =
Marignac	1880	$Gd_2O_3 : Gd_2(SO_4)_3$ (?)	156,75
Lecoq de Boisbaudran	1890	?	156,12
Cleve	1890(?)	?	155,28
Bettendorf	1891	$Gd_2O_3 : Gd_2(SO_4)_3$	156,72
Benedicks	1900	$Gd_2O_3 : Gd_2(SO_4)_3$	156,51
Brauner	1904	$Gd_2O_3 : Gd_2(SO_4)_3$	154,78
Marc	1904	$Gd_2O_3 : Gd_2(SO_4)_3$	156,46
Urbain	1905	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : Gd_2O_3$	157,24

Aus hier nicht näher anzuführenden Gründen halte ich es für sehr wahr-

scheinlich, daß das Gadolinium ein chemisches Individuum ist. Sein Atomgewicht ist

$$Gd = 157{,}24 \ (II—III)$$

mit einer wohl nur geringen Unsicherheit in der ersten Dezimalstelle.

Die internationale Atomgewichtskommission nahm bisher das Atomgewicht Gd = 156 an. (Literatur s. S. 360.) Brauner.

Gadoliniumchlorid, $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, kristallisiert aus der Lösung in großen, optisch einachsigen, zerfließlichen Kristallen. Spezifisches Gew. 2,42. —

Doppelchloride, Gadoliniumplatinchlorid, $GdCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 10H_2O$, wird aus einer Lösung der Bestandteile, die einen Überschuß von Platinchlorid enthält, gewonnen. Orangegelbe, prismatische Nadeln. Spezifisches Gewicht 2,72.

Gadoliniumgoldchlorid, $GdCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 10H_2O$, analog wie das Platinsalz erhalten, bildet gelbe Tafeln. Spezifisches Gewicht 2,71.

Gadoliniumbromid, $GdBr_3 \cdot 6H_2O$, kristallisiert aus der Lösung des Oxyds in Bromwasserstoffsäure in kleinen rhombischen Tafeln. Spezifisches Gewicht 2,84.

Gadoliniumplatincyanür, $2Gd(CN)_3 \cdot Pt(CN)_2 \cdot 18H_2O$, aus dem Sulfate durch doppelte Umsetzung mit Bariumplatincyanür erhalten, kristallisiert in kirschroten rhombischen Kristallen, mit lebhaftem grünen Metallglanz. Es ist isomorph mit der entsprechenden Yttrium- und Erbiumverbindung; die Kristalle verwittern und werden gelb. Spezifisches Gewicht 2,56. Das Aussehen und die kristallographischen Eigenschaften dieses Doppelsalzes sind charakteristisch für die Zugehörigkeit des Gadoliniums zur Gruppe der Yttererden, da die Ceriterden — auch das Samarium — gelbe Platincyanüre mit blauem Metallglanz bilden, die monoklin kristallisieren.

Gadoliniumoxyd, Gd_2O_3. Das Oxyd ist im ganz reinen Zustande völlig farblos; es zieht an der Luft Kohlensäure an und ist hygroskopisch. Beim Glühen in Wasserstoff soll es nach Bettendorf und nach Benedicks zwar nicht reduziert werden, aber sich dunkel färben. In Säuren löst sich das geglühte Oxyd zuerst langsam, dann sehr schnell auf. Spezifisches Gewicht bei 15° 7,407.

Gadoliniumsulfat. a) Anhydrid $Gd_2(SO_4)_3$, wird durch Glühen des Hydrats erhalten. Löslichkeit: 100 Teile H_2O lösen $Gd_2(SO_4)_3$:

0°	9,3—10,6°	14°	25°	34,4°
3,98	3,33	2,80	2,40	2,26

Die graphische Darstellung scheint zu ergeben, daß zwischen 9,3 und 10,6° ein Umwandlungspunkt liegt. Spezifisches Gewicht bei 14,6° 4,139.

b) Oktohydrat, $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade in kleinen glänzenden, monoklinen Kristallen ab; isomorph mit Yttriumsulfat. Spezifisches Gewicht bei 14,6° 3,01. —

Gadoliniumkaliumsulfat, $Gd_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Große, gut ausgebildete Kristalle aus einer Lösung erhalten, die $3K_2SO_4$ auf $1Gd_2(SO_4)_3$ enthielt. Spezifisches Gewicht bei 16° 3,503.

100 ccm gesättigte Kaliumsulfatlösung lösen nach Benedicks 0,87—0,77, nach Bettendorf 0,77 g Gd_2O_3.

Gadoliniumselenate. a) Anhydrid, $Gd_2(SeO_4)_3$, wird erhalten, wenn man die Hydrate auf 130° erhitzt. Spezifisches Gewicht bei 14,7° 4,175.

b) Hydrate, $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 10H_2O$, kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in großen wasserhellen rhombischen Prismen, isomorph mit den entsprechenden Yttrium- und Erbiumselenaten. Verwittert an der Luft. Spezifisches Gewicht bei 15,5° 3,062. — $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, kristallisiert auf dem Wasserbade in großen, perlmutterglänzenden Kristallen, isomorph mit dem entsprechenden Yttriumselenat. Spezifisches Gewicht bei 15,2° 3,316.

Gadoliniumkaliumselenat, $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4 \cdot 4H_2O$, kristallisiert auf dem Wasserbade in feinen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Saures **Gadoliniumselenit,** $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 6H_2O$. Der durch Fällung der Acetatlösung gebildete amorphe Niederschlag dieses Salzes wird allmählich kristallinisch.

Gadoliniumnitrat, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Demarçay[515]), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$ (Benedicks). Große, leicht lösliche Kristalle. Schmelzpunkt gegen 91° (Demarçay). Spezifisches Gewicht 2,332 — $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ kristallisiert aus konzentrierter Salpetersäure in Prismen, die an der Luft matt werden. Schmelzpunkt 92° (Demarçay). Spezifisches Gewicht 2,406. Das Gadoliniumnitrat ist unter allen Nitraten der seltenen Erden am schwersten löslich in Salpetersäure. Siehe die Trennung der Terbinerden nach der Methode von Demarçay.

Gadoliniumammoniumnitrat. kristallisiert aus einer Lösung von $1Gd(NO_3)_3$ und $2NH_4NO_3$ beim Erstarren derselben in langen, haarfeinen Nadeln. Es ist also sehr leicht löslich.

Gadoliniummagnesiumnitrat, $2Gd(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$. Schmelzpunkt nach Demarçay bei 77°.

Gadoliniumcarbonat, $Gd_2(CO_3)_3 \cdot 13H_2O$(?). Bei langem Einleiten von Kohlensäure in aufgeschlämmtes Hydroxyd wandelt sich das zunächst entstehende basische Carbonat allmählich in das neutrale um; das basische Salz $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ bildet kleine Nadeln.

Gadoliniumvanadat, $GdV_5O_{14} \cdot 13H_2O$. Eine neutrale Nitratlösung wird mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbivanadat versetzt; aus dem Filtrat kristallisieren gelbrote, trikline Prismen. Spezifisches Gewicht 2,66.

Gadoliniumacetat, $Gd(H_3C_2O_2)_3 \cdot 4H_2O$, kristallisiert aus der essigsauren Lösung des Oxyds in triklinen Kristallen; ist ziemlich schwer löslich. Spezifisches Gewicht 1,611.

Gadoliniumoxalat, $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, fällt als feinkristallinischer Niederschlag, der aus konzentrierter Salpetersäure in größeren, anscheinend monoklinen Kristallen erhalten wird. Verliert bei 110° 6 Mol · H_2O. — Löslichkeit in Ammoniumoxalat: 1 g Ammoniumoxalat, gelöst in 38 g H_2O, enthielt in gesättigter Lösung 0,00038 g Gd_2O_3 (20°); 100 ccm n-Schwefelsäure lösen bei 20° 0,11 g $Gd_2(C_2O_4)_3$. Hiernach gehört das Gadoliniumoxalat zu den in Säuren schwer löslichen Oxalaten; es nimmt in dieser Beziehung seine Stelle zwischen den Oxalaten von Praseodym und Neodym ein. Siehe die Bestimmungen von Brauner.[449]

Gadoliniumäthylsulfat, $Gd(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, aus dem Sulfat und Bariumäthylsulfat. Große hexagonale Kristalle. Spezifisches Gewicht 1,923.

Spektrum des Gadoliniums. Absorptionsspektrum. Im ultravioletten Teile maß Urbain[703]) vier starke Banden 311,6—310,5; 306,0—305,7; 305,6—305,5; 305,4—305,0.

Funkenspektrum. Das Gadolinium gibt ein sehr glänzendes Funkenspektrum, trotzdem konnten Lecoq de Boisbaudran[339]), Thalén und

Bettendorf[354]) kein Spektrum erhalten, was der Versuchsanordnung zuzuschreiben ist (Benedicks[191]), Demarçay[402, 515])). Exner und Haschek[490]), ultraviolettes Funkenspektrum. (Präparate von Marignac und Cleve.) Demarçay[515]) hat 108 Linien zwischen λ 480 und 350 gemessen. Die intensivsten liegen im Ultraviolett bei 3549,3 und 3545,7 AE. Bei Umkehrung des Funkens zeigt reines Gadolinium kein diskontinuierliches Spektrum (Demarçay). Dasselbe gilt von der Kathodolumineszenz. Lecoq de Boisbaudran (Polemik mit Crookes; siehe die Arbeiten von 1885 und 1886 und den allgemeinen Teil über spektralanalytische Untersuchung.) Baur und Marc[547]). Im ultravioletten Teile tritt nach Urbain[703]) ein Kathodolumineszenzspektrum auf, dessen Linien sich mit den von Crookes dem Viktorium zugeschriebenen decken, vgl. Crookes[694]). Die Lumineszenz im optischen Gebiete tritt nur dann auf, wenn Verunreinigungen an bunten Erden zugegen sind. Enthält das Oxyd Terbium, so tritt eine grüne Lumineszenz auf. ($G\beta$ von Crookes) siehe Urbain[721])). Siehe das analoge Verhalten bei Lanthan, Samarium, Yttrium etc. —

Bogenspektrum. Exner und Haschek. „Die Wellenlängen der Bogenspektra." 1904. Leipzig und Wien bei Franz Deuticke. Material: Gadoliniumnitrat von Demarçay. Messungen von 3000—4300 AE. Vgl. Eberhard.[714])

Terbium.

Atomgewicht des Terbiums, Tb (auch Tr) = 159,2.

Die Existenz dieses von Mosander[1]), 1842, entdeckten Elements wurde von den Chemikern (Berlin 1860, Popp 1864 u. a.), die sich mit der Chemie der Erden beschäftigten, abwechselnd geleugnet und wieder angenommen. Brauner fand das Terbium auch im Cerit. Es folgt dem Cerium in einiger seiner Reaktionen und es scheint den Hauptbestandteil seines „Metaceriums“ zu bilden.

Die orangegelbe Terbinerde, welche von ihrem Entdecker Erbinerde genannt wurde, nachdem von Bahr und Bunsen[2]), 1866, welche Forscher in den von ihnen untersuchten Erden höchstens nur Spuren einer gelbgefärbten Erde zuließen, der Name Erbinerde für die rosenrote Salze liefernde Erde angenommen worden ist, wurde von Delafontaine[3]), 1864, neu entdeckt, der sie aber noch Erbinerde nannte. Um den Beweis zu führen, daß die beiden voneinander verschiedenen Elemente Erbium und Terbium existieren, bestimmte er ihre Atomgewichte und fand unser Tb (sein Er) = 113, unser Er (sein Tb) = 119. Smith[4]), 1878, entdeckte dasselbe Element wieder als „Mosandrium“, dem er zuerst das Atomgewicht 139,5, später[5]) 153,75 zuschrieb, doch wurde auf Marignacs[6]) Vorschlag für dasselbe der Name Terbium angenommen, mit dem Atomgewicht Tb = 147 nach Delafontaine[7]) und Tb = 148,5 nach Marignac.[6])

Lecoq de Boisbaudran[8]), 1886, findet durch Synthese des Sulfats für das Atomgewicht zwischen Tb = 161,4—163,1 schwankende Zahlen.

Später[9]), 1890, bringt er bei der Neubestimmung des Atomgewichts eine Korrektion für den durch die Anwesenheit des Peroxyds bedingten höheren Sauerstoffgehalt des Oxyds an und erhält zwischen Tb = 159,01—159,95 schwankende Zahlen.

Krüß und Hofmann[10]), 1893, beschäftigten sich eingehend mit der Terbinerde und bewiesen, daß eine Terbinerde, deren Erdelement ursprünglich das Atomgewicht Tb = 158,4 besaß, aus einem Gemisch von Erden besteht, welches sich durch Fraktionieren mittels Anilin in Oxyde zerlegen läßt, deren Elementen die Atomgewichte R^{III} = 148,9—162,2 zukommen. Daraus war man wohl berechtigt zu schließen, daß sich bisher keine einheitliches Terbium enthaltende Verbindungen isolieren ließen, nicht aber, daß kein Terbium existiert! Auch Marc[11]), 1902, ist es gelungen, ein Terbiummaterial, welches ursprünglich das Atomgewicht 158 zeigte, zuerst in Fraktionen mit den Atomgewichten 151,9—161,2, später noch weiter zu zerlegen. Feit[12]) erhielt durch mühevolles Fraktionieren von Monaziterden ein

Terbiummaterial, welches neben Terbiumperoxyd noch Gadoliniumoxyd, Spuren von Holmium und Yttrium enthielt. Durch Titration des Oxyds mit Salzsäure ergab ihm sein terbiumreichstes Material das Atomgewicht Tb = 158,6.' Emma A. Potraz[13]) (im Laboratorium von Delafontaine) erhielt durch Analyse des Sulfats ein Atomgewicht von Tb = ca. 154.

Alle bisher angeführten Arbeiten über das Terbium und sein Atomgewicht beziehen sich auf Erdgemische, in denen das wahre Terbium in geringerer oder größerer Menge zugegen ist. Ich muß noch bemerken, daß, je nach den gewählten spektralanalytischen Methoden, das Terbium auch als $Z\delta$, $Z\beta$ (Lecoq de Boisbaudran) Γ (Demarçay) und $G\beta$, vielleicht auch $G\zeta$ (Crookes) wiederentdeckt und bezeichnet wurde.

Die Isolierung des Terbiums (als Oxyd) ist erst in der allerletzten Zeit Urbain[14]) gelungen (September 1905). Durch weiteres Fraktionieren der von ihm[15]) als $Z\delta$ abgeschiedenen Erde als Nickeldoppelnitrat und durch Fällen mit Ammoniak erhielt er 7 g einer Erde, die sich als völlig einheitlich erwies. Die Bestimmung des Atomgewichts wurde durch Wasserbestimmung im Sulfat-Oktohydrat ausgeführt. „Bei Annahme von O = 16 kann das Atomgewicht des Terbiums nicht merklich von Tb = 159,2 abweichen." Nähere Angaben fehlen bisher. Nach mehr als 60 Jahren muß das Terbium unter die definitiven Elemente aufgenommen werden.

Die Annahme des Atomgewichts 147—160 für das alte Terbium und der Verbindungsform TbX_3 für seine Hauptverbindungen, stützte sich bisher nur auf den angeblichen Isomorphismus des Sulfat-Oktohydrats mit den Sulfaten der übrigen dreiwertigen Erdelemente, was begreiflich ist, da es aus einem Gemenge derselben bestand. Erst jetzt ist dieser Isomorphismus von Wyrouboff[16]) an dem von Urbain[14]) bereiteten reinem Salze

$$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$$

endgültig nachgewiesen worden.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Tb =
Delafontaine	1864	Analyse des Sulfats	113
Smith	1878	„Mosandrium", zuerst 139,5, später	153,75
Delafontaine	1878	?	147
Marignac	1878	?	148,5
Lecoq de Boisbaudran	1886	$Tb_2O_3 : Tb_2(SO_4)_3$	161,4—163,1
	1890	$Tb_2O_3 : Tb_2(SO_4)_3$	159,0—159,95
Krüß und Hofmann	1893	$Tb_2O_3 : Tb_2(SO_4)_3$	148,9—162,2
Marc	1902	$Tb_2O_3 : Tb_2(SO_4)_3$	151,9—161,2
Veit	1905	$Tb_2O_3 : 6HCl$	158,6
Potraz	1905	$Tb_2(SO_4)_3 : Tb_2O_3$	ca. 154
Urbain	1905	$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O : 8H_2O$	159,2

Schlußfolgerung.

Das Terbium von Urbain ist höchstwahrscheinlich ein chemisches Individuum. Sein Atomgewicht ist jedenfalls nicht weit von

$$Tb = 159,2$$

entfernt, die Unsicherheit dieser Zahl ist unbekannt. Brauner.

Literatur s. S. 360.

Das Terbium ist in sehr geringer Menge in den Terbinerden enthalten; es erteilt ihnen die ihnen eigene gelbe Färbung, die um so dunkler ist, je mehr das Terbium in ihnen angereichert wird (vgl. Lecoq de Boisbaudran[268]), Marc[576]), Feit[692])). Die Intensität dieser Färbung ist selbst bei Gegenwart von nur geringen Mengen des im reinen Zustande schwarzbraunen Peroxyds so stark, daß man salzartige Verbindungen zwischen dem letzteren und den anderen mehr elektropositiven Terbinerden annehmen darf.*) Die Wirkung des Terbiums auf die Yttererden ist demnach vergleichbar der des Praseodyms auf die Ceriterden. Unsere Kenntnis vom Terbium und seinen Verbindungen befindet sich noch in den ersten Anfängen; wie in dem Überblick über die Entdeckungsgeschichte der Terbinerden ausgeführt wurde, hat Urbain[682, 721]) erst vor kurzer Zeit reines Terbium aus dem Gemische der Terbinerden abscheiden können, während die früheren Angaben über Terbiumverbindungen sich auf Produkte beziehen, die im wesentlichen wohl aus Gadolinium (Yttrium) bestanden. Dasselbe dürfte von den kürzlich erfolgten Mitteilungen von Potratz[716]) und von Delafontaine[717]) gelten. Aus diesem Grunde wird hier auf die Angaben von Delafontaine[155]) (1878) und von Marignac (1878)[160]) nur hingewiesen. —

Urbain[721]) gibt folgendes an: Terbium bildet zwei Oxyde, das Oxyd Tb_2O_3 ist weiß; die Lösungen sind farblos. Die Farbe des Peroxyds wechselt je nach der Darstellung. Beim Glühen des Oxalats bleibt ein dunkelbraunes Oxyd zurück, beim Glühen des Sulfats auf 1600° ist das Oxyd schwarz; in diesem Zustande ist es in der Kälte fast unangreifbar durch Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure. Der Gehalt des Peroxyds an aktivem Sauerstoff — jodometrisch oder durch Wasserstoff-Reduktion bestimmt — schwankt zwischen 1,90 und 2,26 Prozent (Tb_4O_7 erfordert 2,13 Prozent). —

Spektrum. Das Absorptionsspektrum des Terbiums weist im optischen Teile nur eine Bande im Blau λ 488 auf; es ist dies die Bande, die Lecoq de Boisbaudran[391]) in dysprosiumhaltigen Terbinerden fand und einer neuen Erde Z_δ zuschrieb (vgl. Lecoq de Boisbaudran[684])). Außerdem maß Urbain 9 Banden im ultravioletten Teile. Die Intensität ist im ganzen eine schwache.

Das Funkenspektrum ist außerordentlich linienreich; es enthält über 1000 Linien, die meist schwach sind. Die 8 stärksten hat früher Demarçay[517]), als einem Elemente Γ angehörig, erwähnt. Bei umgekehrtem Funken gibt die Chloridlösung eine grüne Fluoreszenz (Z_β von Lecoq de Boisbaudran).

Kathodolumineszenz. Das völlig reine Oxyd gibt keine Lumineszenz; dagegen zeigt Gadolinium mit einer Spur von Terbium eine grüne Lumineszenz (G_β von Crookes). Eine Spur Terbium in Aluminiumoxyd ergibt eine strahlend helle weiße Lumineszenz; die Reaktion ist von außerordentlicher Empfindlichkeit.

*) Nach Feit[692]) ist ein Gemenge von Gadolinium- und Terbiumoxyd mit etwa 13 Proz. des letzteren dunkelzimmetbraun, obwohl es 87 Proz. einer farblosen Erde enthält; nach Marc[576]) ist ein Erdgemisch, das nur 1,5 Proz. Tb-Oxyd enthält, ockerbraun gefärbt.

C. Die Erden der Erbium- und Yttriumgruppe.

a) Die **Erbiumgruppe** (Erbinerden) Dysprosium, Holmium, Thulium, Erbium.

b) Die **Yttriumgruppe.** Yttrium, Ytterbium, Scandium.

Wie in der historischen Einleitung dargelegt wurde, hat sich Mosanders „Terbinerde", seit Bahr und Bunsens grundlegender Untersuchung Erbinerde genannt, im Verlaufe späterer Forschungen als uneinheitlich erwiesen. Soret erkannte 1879 durch spektroskopische Prüfung der terbiumhaltigen Erden von Marignac, in diesen ein neues Element, X, welches von Cleve ziemlich gleichzeitig aus der alten Erbinerde abgeschieden und Holmium genannt wurde; aus demselben Material erhielt Cleve das Thulium. Im Jahre 1886 erwies sich Holmium nach den Untersuchungen von Lecoq de Boisbaudran wiederum als komplex, indem der Nachweis eines Bestandteiles derselben, des Dysprosiums, spektroskopisch geführt wurde. Der von Holmium, Dysprosium und Thulium befreiten, rosa gefärbten Erde, verblieb der Name Erbium, doch wurde 1893 von Krüß auch diese Erde für spaltbar erklärt. Ebenso wurde neuerdings die Einheitlichkeit des Erbiums von Auer v. Welsbach bestritten. (Vgl. auch Böhm, Postius, Muthmann und Weiß.) Dagegen stellten G. und E. Urbain fest, daß das Absorptionsspektrum des Erbiums sich beim Fraktionieren nicht ändert. Das Holmium erklärten Krüß und Hofmann für uneinheitlich; die Existenz des Thuliums bezweifelte Marc. — Wie aus diesen historischen Andeutungen ersichtlich, herrscht auf dem Gebiete der „Erbinerden" noch große Unklarheit. Es läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß wenigstens Holmium und Thulium bisher noch nicht in annähernd reinem Zustande erhalten worden sind, ja, daß ihre spektralanalytischen Merkmale noch nicht einmal als festgelegt gelten können. Besser begründet dürften immerhin die Angaben über das Erbium sein, das in den meisten Rohmaterialien in erheblicherer Menge zu finden ist. Das Dysprosiom ist in jüngster Zeit von Urbain[725]) in fast völlig reinem Zustande dargestellt worden. Im Gegensatz hierzu ist die Gruppe der farblosen Yttererden weit besser erforscht. 1878 isolierte Marignac aus der alten Erbinerde durch fraktionierte Nitratschmelzungen das Ytterbium; ein Jahr darauf Nilson mittels derselben Methode das Scandium. Die Einheitlichkeit des Ytterbiums ist jüngst von Auer v. Welsbach bestritten worden.

Sieht man von den in vorstehendem Kapitel behandelten Terbinerden ab, so lassen sich die Yttererden in zwei Untergruppen gliedern: 1) die Gruppe der Erbinerden: Dysprosium, Holmium, Thulium, Erbium, charakterisiert durch gefärbte Verbindungen und deren Absorptionsspektra, 2) die Gruppe Yttrium, Ytterbium, Scandium, mit farblosen Verbindungen. Von diesen Erden ist das wohl stets in den Yttererdengemischen vorherrschende Yttrium-

oxyd am stärksten elektropositiv; es fällt in dieser Beziehung aus der Reihe heraus und nimmt nach Maßgabe der relativen Basizität seinen Platz wahrscheinlich zwischen Neodym und Samarium, also innerhalb der Ceriterdengruppe ein. Im übrigen ist die Reihenfolge wahrscheinlich die folgende: Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Scandium. Die Scandiumerde ist die elektronegativste in der Gesamtreihe der seltenen Erden. Die Atomgewichte sind zum Teil nur sehr ungenau bekannt:

Dysprosium,	Holmium,	Erbium,	Thulium,	Ytterbium,	Yttrium,	Scandium.
162,5	165?	166—167	171?	173	89	44

Abscheidung und Reindarstellung der Yttererden.

Die Methoden, die bisher zur Trennung dieser Gruppe angewandt worden sind, sind vorwiegend basische. Es hängt dies damit zusammen, daß die einfachen Salze und zum Teil auch die Doppelsalze, z. B. die Doppelsulfate, meist eine zu große Löslichkeit besitzen, um mit Erfolg der fraktionierten Kristallisation dienen zu können. Die Doppelnitrate, die sich im Gebiete der Cerit- und der Terbinerden aus Wasser oder aus Salpetersäure unzersetzt umkristallisieren lassen, scheinen im Gebiete der Yttererden bei dem praktisch in Frage kommenden Temperaturen nicht mehr beständig zu sein. Trotzdem ist anzunehmen, daß die Kristallisationsmethoden, die sich den „basischen Methoden" in bezug auf die feinere Differenzierung von Gemischen sehr nahe verwandter Erden bisher als überlegen gezeigt haben, schließlich auch hier den Sieg davontragen werden.

a) Die fraktionierte Zersetzung der Nitrate. Die Methode ist von Berlin[76]) eingeführt worden. Bahr und Bunsen benutzten sie zur Scheidung der Yttererden in die beiden Gruppen: „Erbium" und „Yttrium". Durch erschöpfendere Anwendung des Verfahrens gelang es Marignac, das Ytterbium, Nilson das Scandium abzuscheiden. Dampft man die Lösung der Nitrate ein, so scheiden sich zunächst aus dem sirupösen Rückstande die neutralen Nitrate in zerfließlichen Blättchen ab; bei langsamer Steigerung der Temperatur entweichen Stickstoffoxyde und es bildet sich eine glasartige Masse von basischen Nitraten, die sich in wenig heißem Wasser glatt löst und deren Lösung beim Erkalten kleine rosa gefärbte Nadeln abscheidet. In diesen Kristallisationen reichern sich hauptsächlich die bunten Erden — Erbinerden — an, die weniger basisch sind als Yttererde. Die Kristalle werden mit Wasser, das etwa 3 Prozent HNO_3 enthält, abgespült, die Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand wiederum zersetzt und so fort, bis das Material aufgearbeitet ist. Man vereinigt dann die ersten an Erbinerden reichen Fraktionen, behandelt sie mit etwas Salpetersäure und beginnt eine zweite Serie von Nitratschmelzungen; man erhält auf diese Weise schließlich ein Gemisch der Erbinerden; schwieriger ist es auf diesem Wege, die farblosen Yttererden, die aus den letzten Kristallisationen resp. den Laugen erhalten werden, völlig von Erbinerden zu befreien. Sind noch geringe Mengen Ceriterden zugegen, so konzentrieren sie sich in diesen Fraktionen und müssen zunächst mit Kaliumsulfatfällungen entfernt werden. Ist dies geschehen, so beginnt man wiederum mit den Nitratschmelzungen, jedoch müssen die Nitrate nunmehr fast bis zum Glühen erhitzt werden, wodurch ein Gemisch der Oxyde mit unlöslichen, stark basischen Salzen entsteht. Bei der Extraktion mit Wasser bleiben die Erbinerden ungelöst zurück. Auch diese Operation wird vielfach wiederholt, bis die gelösten Yttererden keine Absorptien mehr zeigen.

— Marignac erhitzte die Nitrate von vornherein so stark, daß „überbasische" Salze entstanden; durch systematische Fraktionierung nach diesem Verfahren gelang ihm und Nilson die Isolierung der beiden am stärksten elektronegativen Erden, des Ytterbiums und Scandiums. Die Reihenfolge, in der die Yttererden bei der Nitratschmelzung abgeschieden werden, ist folgende:

– Sc, Yb, Tu, Er, Ho, Y+. Sind Terbinerden zugegen, so schieben sie sich zwischen Yttrium und den Erbinerden ein, jedoch ist die Methode überhaupt nicht brauchbar, wenn das Gemisch einigermaßen erheblichere Mengen an Terbinerden enthält; dieselben sind daher zunächst zu entfernen, andernfalls verteilen sie sich untrennbar in den basischeren Fraktionen. Urbain. —

b) Das Oxydverfahren. Das Prinzip dieser von Auer v. Welsbach eingeführten Methode ist bereits bei Erwähnung ihrer Anwendung auf die Scheidung der Ceriterden kurz angedeutet worden. Hier mögen noch einige Angaben über die Art der Ausführung bei Trennung der Yttererden folgen. Die geglühten Oxyde werden mit Wasser angerührt und mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salpetersäure behandelt. Das Gemenge erhitzt sich dabei stark und wird breiig. Nach dem Erkalten wird soviel konz. HNO_3 zugesetzt, bis die Masse rötlich wird. Die Lauge wird abgegossen und der Niederschlag mit Alkohol digeriert, wobei sich die neutralen Nitrate lösen, die basischen ungelöst bleiben. Letztere enthalten hauptsächlich die Erbinerden mit einem Teil der Erden der Yttriumgruppe vermischt, und zwar finden sich in dieser Abscheidung vorwiegend Ytterbium und Scandium, während das basischere Yttrium mit den Ceriterden in der Mutterlauge bleibt. Letztere wird nunmehr zunächst von Cer befreit und zwar nach Auers Angabe durch vorsichtige Nitratzersetzung und Auskochen mit Wasser. Die weitere Abscheidung der Yttererden geschieht dann durch Zufügen der breiartig verriebenen Oxyde zur konzentrierten heißen Nitratlösung.*) Man erhält so sukzessive eine Reihe von Fraktionen basischer Nitrate, von denen die ersten Erbium, Ytterbium, Scandium, die letzten Yttrium und Terbinerden als Hauptbestandteil enthalten, während die Ceriterden gelöst bleiben und auf diese Weise vollständig abgetrennt werden können. Im weiteren Verlauf der Fraktionierung wird die erste (erbiumreichste) Fraktion in zwei Teile geteilt, der erste Teil in HNO_3 gelöst und der zweite aus der so erhaltenen Lösung in Fraktionen umkristallisiert. Die Niederschläge werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zu der Mutterlauge, welche von der ebenso behandelten zweiten Fraktion stammt, zugesetzt, und so fort, bis die Endlauge nur noch schwach rosa gefärbt ist. Schließlich wird wieder das Oxydverfahren angewandt**), bis man rein weiße Yttriumfraktionen erhält; nach Vereinigung der Fraktionen von ungefähr gleichem Gehalte, setzt man die Fraktionierung nach dem Oxydverfahren fort. Die kleinen Mengen von Erbinerden, die dem Yttrium hartnäckig anhaften, werden durch Verdünnen der mit den Oxyden behandelten, d. h. basisch gemachten Yttriumlösung und anhaltendes Kochen derselben abgeschieden. Hierbei werden die gelösten basischen

*) Man setzt jedesmal etwa den zehnten Teil der in der Lösung enthaltenen Oxyde als Fällungsmittel zu. Die Oxyde bereitet man sich durch Fällen eines Teiles der Lösung mit Oxalsäure.

**) Die basischen Nitrate lassen sich in einem gewissen Stadium des Prozesses nicht gut weiter umkristallisieren, weil das Lösungsvermögen der Laugen für dieselben immer geringer wird, je weiter die Abscheidung der Erbinerden fortschreitet.

Erbinnitrate weiter hydrolysiert und gehen in unlösliche „überbasische" Salze über, die ausfallen. Nach demselben Prinzip findet die Abscheidung des Ytterbiums und Scandiums vom Erbium statt, nur muß in diesem Falle die Hydrolyse vorsichtiger geleitet werden, damit eine wirksame Trennung stattfindet und die Erbinerden möglichst in dem Filtrate verbleiben. Die Scheidung der Terbinerden vom Yttrium scheint mit Anwendung dieses Verfahrens nur unvollkommen zu gelingen.

Im Anschluß an diese Methode sei bemerkt, daß Droßbach[585]) zur Scheidung von Yttrium und den Erbinerden nicht die Nitrat-, sondern die Chloridlösung mit den Oxyden behandelt; die Reaktion vollzieht sich in sehr konzentrierter Lösung unter Erhitzen auf dem Wasserbade. Man übergießt nach mehrstündigem Erhitzen mit viel siedendem Wasser. Die Lösung ist dann fast völlig erbiumfrei. Dem erbiumreichen Niederschlage kann man durch Auskochen mit Ammoniumchlorid den größten Teil des Yttriums entziehen. (Siehe die Anwendung des Verfahrens auf die Trennung der Ceriterden.)

c) Fraktionierung durch Alkalien, Erdalkalien oder Anilin. Die fraktionierte Fällung der Yttererden mit Ammoniak ist zur weiteren Reinigung von auf andere Weise fraktionierten Produkten vielfach verwendet worden. Über die Arbeitsweise siehe unter „Scheidung und Reindarstellung der Ceriterden". Bei der Fällung in der Kälte und in verdünnter Lösung entstehen die Hydroxyde als schwer filtrierbare schleimige Niederschläge; in der Hitze scheinen vorwiegend basische Salze auszufallen, die besser filtrierbar sind. Das Resultat systematischer Ammoniakfraktionierungen der Yttererden in Kombination mit anderen Methoden siehe beispielsweise Postius[580]), Krüß[352]), Lecoq de Boisbaudran[293]), Muthmann und Baur[509]), Marc[576]), Urbain[502]), G. u. E. Urbain.[532]) Vgl. auch unter „Scheidung der Ceriterden". Am leichtesten gelingt auf diese Weise die Reindarstellung des Yttriums, das als positivstes Element der Reihe zuletzt ausfällt, jedoch ist das Resultat nur dann erfolgreich, wenn vorher die Terbinerden abgeschieden sind. Fraktionierungen mit Kalilauge und mit Magnesia empfahl Droßbach.[412]) Wirksamer als die Fraktionierung mit Ammoniak ist nach Krüß die Scheidung mit Anilin, insbesondere zum Zwecke der Differenzierung der Erbinerden.

Die neutralen Chloride werden in 50 proz. Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Anilin bei 90° fraktioniert gefällt, oder man behandelt die Hydroxyde mit Aniliniumchlorid in wässriger Lösung; bei größeren Mengen von Erden verfährt man am besten derart, daß man die Chloridlösung zunächst mit Anilin absättigt und dann mit NH_3 fraktioniert fällt. Auf diese Weise lassen sich Erbium und Holmium sowie Erbium und Ytterbium trennen. Die Erbinerde selbst erweist sich nach Krüß bei der Behandlung mit salzsaurem Anilin als uneinheitlich (Krüß[352, 366, 370]), Hofmann und Krüß[371])).

d) Fraktionierung mit Ammoniumcarbonat und Essigsäure. Die Hydroxyde der Yttererden sind ziemlich leicht löslich in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat (Berlin[29])). Man kann sie auf Grund dieser Tatsache von den Ceriterden trennen Krüß[352])). Dennis und Dales[569, 574]) lösen die Hydroxyde der Yttererden in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat und fügen zur Lösung Essigsäure, bis keine Fällung mehr entsteht. Durch Wiederholung des Verfahrens einerseits mit

dem Niederschlage, andererseits mit der Lösung reichert sich Yttrium mit den Terbinerden auf der einen, Erbium und Ytterbium auf der anderen Seite an. Die mittleren Fraktionen sollen Holmium, Thulium und Dysprosium enthalten.

e) Fraktionierung der Oxalate. (Vgl. Scheidung der Cerit- und der Terbinerden.) Fällt man die neutralen oder schwach sauren Lösungen der Yttererden mit Kaliumoxalat oder Kaliumbioxalat, so bilden sich zum Teil kristallinische Doppeloxalate, und zwar sind die der gefärbten Erden schwerer löslich im Überschusse des Fällungsmittels als die der farblosen. Hierauf beruhen die Trennungen der „Erbinerde" von der Yttererde, wie sie von Mosander[44]) und Delafontaine[88]) zuerst ausgeführt wurden, — siehe auch Cleve[182]) und Krüß.[352]) Fällt man aus saurer Lösung mit Oxalsäure oder extrahiert man die gefällten Oxalate mit Säuren, so fallen nach den Terbinerden zunächst die Erbinerden, ihnen scheint das Ytterbium und dann das Yttrium zu folgen. Scandiumoxalat ist nach Cleve[182]) schwerer löslich in Salpetersäure als Ytterbiumoxalat. Auf dieser Grundlage läßt sich verhältnismäßig leicht das Yttrium in annähernd reinem Zustande gewinnen. Siehe Cleve[233]), Urbain.[502]) Über die Trennung von Erbium und Ytterbium siehe Urbain. Darstellung von Erbium. Marc.[576]) Nach Brauner, der diese Verhältnisse quantitativ studiert hat, ist die Reihenfolge der Löslichkeit der Erdoxalate in Säuren eine teilweise andere als die Reihenfolge der Löslichkeit der Oxalate in Ammoniumoxalat, welche der Basizität annähernd zu entsprechen scheint.

f) Die Fraktionierung der Chromate. (Vgl. unter Scheidung der Ceriterden.) Das Verhalten der Yttererden gegen Kaliumchromat ist zuerst von Krüß und Loose[365]) studiert worden. Moissan und Etard[400]) haben das Verfahren für die Darstellung reinen Yttriums weiter ausgearbeitet. Es fallen zunächst aus der neutralen Lösung die Erbinerden als basische Chromate aus; die Laugen ergeben bei erneutem Zusatz des Fällungsmittels und gleichzeitigem Neutralisieren mit Ammoniak vorwiegend Yttriumchromat. Muthmann und Böhm[492]) modifizierten die Methode in der unter „Scheidung der Ceriterden" angegebenen Weise, indem sie die Lösung der Dichromate mit Kaliumchromat behandelten und so Fällungen der neutralen Chromate erhielten. Hierbei konzentriert sich das Yttrium in den letzten Fällungen und kann aus diesen sehr schnell in hohem Reinheitsgrade erhalten werden. (Vgl. auch Marc.[576])) Postius[580]) entfernt die letzten Spuren der Erbinerde mit Ammoniakfällungen. Ausführliche Angaben über die Methode siehe bei Böhm.[498])

Dennis und Dales[569, 574]) haben ebenfalls durch Fällung mit Kaliumchromat aus den leichtest löslichen Fraktionen Yttrium darstellen können.

g) Die Fraktionierung der Acetate. Nach Postius[580]) kann man durch Umkristallisieren der Acetate aus Essigsäure Yttererdengemische leicht von Ceriterden befreien, deren Acetate in den Mutterlaugen gelöst bleiben. —

h) Fraktionierung der Acetylacetonate. (Vgl. die Scheidung der Ceriterden.) Urbain[502]) fraktionierte aus Monazitsand stammende Yttererden in Form der Acetylacetonate, die man aus den Hydroxyden direkt durch Zufügen von Acetylaceton kristallisiert erhält, indem er dieselben aus Alkohol und Benzol umkristallisierte.

i) Fraktionierung der Äthylsulfate. (Vgl. die Scheidung der Terbinerden.) Urbain[502]) hat gezeigt, daß die Reihenfolge, in der sich die

Äthylsulfate der seltenen Erden bei der fraktionierten Kristallisation aus Wasser und Alkohol abscheiden, die folgende ist: 1. Ceriterden, 2. Terbinerden, 3. Yttererden. Den Terbinerden folgt zunächst unter den Yttererden das Yttrium, dann Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium und Ytterbium. Bei Gegenwart erheblicherer Mengen von Terbinerden kann Yttrium durch wiederholte Fraktionierung der schwerst löslichen Anteile aus diesen abgeschieden werden, bei Abwesenheit derselben läßt es sich aus den leichtest löslichen Fraktionen gewinnen.

k) Fraktionierung mit Ferrocyankalium. Rowland[379]) empfahl zur Herstellung reiner Yttererde Fällungen mit Ferrocyankalium; Bettendorf (Nachgelassenes Manuskript, siehe Böhm „Die Darstellung der seltenen Erden", Bd. I., S. 480) prüfte die Methode und fand sie zu dem gedachten Zwecke bei Verarbeitung yttriumreichen Materials sehr geeignet.

Die Atomgewichte der Zerlegungsprodukte des alten Erbiums:

Dysprosium, Dy, Holmium, Ho, (Neo-) Erbium, Er, Thulium, Tm.

Ihre Atomgewichte liegen zwischen 160—171, d. h. sie liegen zwischen den Atomgewichten des Terbiums und des Ytterbiums:

$$\text{Tb} = 159{,}2 < \text{Dy, Ho, Er, Tm} < \text{Yb} = 173{,}1.$$

Ich kann an dieser Stelle nur dann über die Atomgewichte der Erdelemente referieren, wenn es schließlich gelungen ist, zu einem chemischen Individuum oder zu etwas, was sich als ein solches verhält, zu gelangen. Dies ist bei den Elementen der Erbiumgruppe entschieden nicht der Fall; die als ihre Oxyde betrachteten Erden stellen vielmehr ein gewaltig kompliziertes, schwer zu entwirrendes Gemenge voneinander sehr ähnlichen Erden vor. Bei der kritischen Beurteilung des in der äußerst umfangreichen Literatur niedergelegten experimentellen Materials ergibt sich nur eine einigermaßen fest begründete Tatsache, nämlich die, daß, wie oben angegeben, die Atomgewichte dieser, sowie eventuell neu zu entdeckender verwandter Elemente, zwischen denen des Terbiums und des Ytterbiums liegen:

$$\text{Tb} = 159 < \text{Er etc.} < \text{Yb} = 173.$$

Viel weniger sicher begründet ist die Annahme, daß sie oder ihre Bestandteile in der Ordnung Dy, Ho, Er, Tm aufeinander mit wachsenden Atomgewichten folgen werden; doch erscheint auch dies auf Grund von eigenen, noch nicht veröffentlichten Versuchen, wahrscheinlich, da es sich ergeben hat, daß die „Basizität" vom Gd bis zum Yb regelmäßig abnimmt. Nun ist aber das Dy weniger basisch als Tb und die Reihe Ho, Er, Tu, Yb entspricht einer abnehmenden Basizität.

Erfreulich ist jedoch die Tatsache, daß gegenwärtig auf diesem Gebiete von ausgezeichneten Chemikern mit ungewöhnlich großem Material nach vielversprechenden Methoden gearbeitet wird, so daß wir in nicht zu ferner Zukunft eine ähnliche Entwirrung erwarten dürfen, wie wir dieselbe in den letzten 20 Jahren in bezug auf die Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb erlebt haben.

Es soll hier in aller Kürze über die ein historisches Interesse besitzenden „Atomgewichts"-Bestimmungen referiert werden.

Erbium.

1. Delafontaine[1]), 1864, führte mit dem von ihm dargestellten, unreinen, aber vom Terbium (Erbium) sich bestimmt unterscheidenden Erbium-

(Terbium-)Material fünf Bestimmungen durch Analyse des Sulfat-Oktohydrats aus, aus welchen sich das Atomgewicht Er = 118,7 berechnet und zwar mit Hilfe des von Clarke berechneten Verhältnisses 54,308 Er_2O_3 : 41,696 SO_3.

2. Bahr und Bunsen[2]), 1866, stellten bekanntlich zuerst ein einigermaßen reines Erbiumoxyd dar. Es wurden aus 0,7870 g Er_2O_3 durch Synthese 1,2765 g $Er_2(SO_4)_3$ erhalten, woraus sich Er = 169,08 ergibt.

3. Cleve und Höglund[3]) und [4]), 1873 und 1874, führten 6 Bestimmungen aus, bei denen 0,8475—2,8410 g Er_2O_3 verwendet und 1,370—4,5935 g $Er_2(SO_4)_3$, im Mittel aus 61,8375 Teilen Er_2O_3 100 Teile $Er_2(SO_4)_3$ erhalten wurden. Daraus berechne ich Er = 170,59.

4. Humpidge und Burney[5]), 1879, führten 2 Analysen des Sulfats aus, und erhielten aus 1,9011 und 1,9596 g $Er_2(SO_4)_3$ 1,1781 und 1,2147 g Er_2O_3, im Mittel 61,976 Proz. Er_2O_3. Daraus folgt Er = 171,62.

Bekanntlich wurde 1878 von Marignac[6]) aus den weniger basischen Fraktionen des alten Erbiums das farblose Salze liefernde Ytterbium isoliert und dasselbe muß in dem in den unter 2., 3. und 4. zitierten Arbeiten benutzten Material in wachsender Menge zugegen gewesen sein.

5. Cleve[7]), 1880, führte die Atomgewichtsbestimmung mit einem von Ytterbium befreiten, rosenrote Salze liefernden Erbiummaterial aus. In drei Versuchen wurde 0,7850—1,2153 g Er_2O_3 verwendet und 1,2808—1,9820 g $Er_2(SO_4)_3$ erhalten, oder, im Mittel beträgt das Verhältnis: 61,309 Er_2O_3 : 38,691 SO_3. Daraus folgt für das ytterbiumfreie Erbium das Atomgewicht Er = 166,25.

6. Hofmann und Krüß[8]), 1893, untersuchten die Frage betreffend die Einheitlichkeit des Erbiums. Sie benutzten dazu große Mengen eines teils von ihnen, teils von Nilson bereiteten hochgradigen Erbiummaterials, welches ursprünglich zu einem Atomgewicht von Er = 166—167 führte. Sie zerlegten dasselbe durch Fraktionieren, teils durch Erhitzen der Nitrate, teils durch Fällen mit Anilin und Lösen in Anilinsalzen in viele, viele Fraktionen und gelangten zunächst zu einem scheinbar einheitlichen Oxyde mit ungefähr dem von Cleve für die Erbinerde gefundenen Äquivalent (Er = 166,3). Diese „reine" Erbinerde kann aber durch salzsaures Anilin in Erden von verschiedenen Äquivalenten zersetzt werden. Die betreffenden Elementgemische besitzen „Atomgewichte", welche ungefähr zwischen 165,4—172,4 schwanken.

7. Brauner, 1905 (Privatmitteilung), führte bei Gelegenheit seiner physikalisch-chemischen Untersuchungen der seltenen Erden eine Atomgewichtsbestimmung des Erbiums aus. Er bediente sich eines von Cleve herrührenden als „Erbium 1880" bezeichneten Materials, welches, wie es scheint, mit dem von Cleve in 5. verwendeten identisch war.

Aus 1,09395 g Er_2O_3 wurden, nach Erhitzen auf 500° im elektrischen Widerstandsofen, 2,53997 g $Er_2(SO_4)_3$ erhalten. Letzteres enthielt demnach in 100 Teilen 61,414 Er_2O_3 : 38,586 SO_3. Daraus folgt das Atomgewicht Er = 167,14.

Holmium, Thulium, Dysprosium.

7. Soret[9]), 1878, entdeckte in gewissen von Marignac erhaltenen Erbiumfraktionen eine neue Erde X.

8. Cleve[10]), 1879, schied aus der Erbinerde das Holmium und Thulium ab. Das Atomgewicht des Holmiums soll ungefähr Ho = 160—161, dasjenige des Thuliums ungefähr Tm = 170,7 betragen.

Auf eine Reklamation von Seite Sorets[11]) bestätigt Cleve[12]), daß die Priorität der Entdeckung des Holmiums = X Soret zukommt.

9. Lecoq de Boisbaudran[13]), 1886, spaltete die alte Holminerde in die schwächer basische neue Holminerde und das stärker basische Oxyd des Dysprosiums und Crookes[14]) hält noch das letztere für zusammengesetzt.

10. Hofmann und Krüß[15]), 1893, unterwarfen ein von Nilson herrührendes Holmiummaterial einer analogen Behandlung, wie dieselbe mit Erbium (siehe 6.) ausgeführt wurde. Zunächst erhielten sie eine Holminerde mit $R^{III} = 161,5$, bei weiterem Fraktionieren erwies sich dieselbe aber als zusammengesetzt aus Elementen, deren „Atomgewichte" zwischen ungefähr 158,5—169,4 variierten.

Das Resultat der beiden unter 6. und 10. ausgeführten Arbeiten von Hofmann und Krüß läßt sich kurz wie folgt zusammenfassen: Es existieren einerseits schwächer basische Erden mit R^{III} = ca. 166, mit intensiven Erbiumlinien, andererseits stärker basische Erden mit R^{III} = ca. 166, mit vorzüglichem Holmiumspektrum (in beiden Fällen handelt es sich um das Absorptionsspektrum der Lösungen).

Bis in die neueste Zeit ist zu dem hier Ausgeführten nichts wesentlich Neues hinzugekommen. Es verlautet nur, daß Auer von Welsbach bei der Wiener Akademie einen versiegelten Brief deponieren ließ, dessen Inhalt sich auf die Zerlegung des Erbiums in seine Bestandteile bezieht.

11. In bezug auf das Dysprosium bemerkt Urbain[16]), daß „dysprosiumhaltige Terbinerden oft höhere Atomgewichte als 160 besitzen". In jüngster Zeit ist es Urbain[17]) gelungen, das Dysprosium annähernd rein darzustellen. Das Atomgewicht ergab in 14 aufeinander folgenden Fraktionen die Zahl 162,49 im Mittel (Grenzwerte 162,64 und 162,28).

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht
	Dysprosium		
Urbain	1905		Dy = > 160
Urbain	1906		Dy = 162,5
	Holmium		
Cleve	1879	?	Ho = 161 ca.
Hofmann und Krüß	1893	$R_2O_3 : R_2(SO_4)_3$	158,5—169,4
	Erbium		
Delafontaine	1864	$Er_2(SO_4)_3 : Er_2O_3$	Er = 118,7
Bahr und Bunsen	1866	$Er_2O_3 : Er_2(SO_4)_3$	169,08
Cleve und Höglund	1873/74	$Er_2O_3 : Er_2(SO_4)_3$	170,59
Humpidge und Burney	1879	$Er_2(SO_4)_3 : Er_2O_3$	171,62
Cleve (ytterbiumfrei)	1880	$Er_2O_3 : Er_2(SO_4)_3$	166,25
Hofmann und Krüß	1893	$R_2O_3 : R_2(SO_4)_3$	165,4—172,4
Brauner (ytterbiumfrei)	1905	$Er_2O_3 : Er_2(SO_4)_3$	167,14
	Thulium		
Cleve	1879	?	Tm = 170,7 ca.

Schlußfolgerung.

Die kritische Sichtung aller oben angeführten Angaben führt zu dem wahrscheinlichen Schluß, daß den Bestandteilen des alten Erbiums, was ihre Atomgewichte anbelangt, ungefähr die folgende Reihenfolge entspricht:

Tb = 159,2 Dy = 162,5, Ho = 161 (?), Er = 167,1, Tm = 171 (?) $<$ Yb = 173,1.

Alles übrige ist höchst unsicher.

Die internationale Atomgewichtskommission nimmt in ihrer letzten Tafel (Anfang 1905) das Erbium Er = 166 und das Thulium Tm = 171 auf mit den danebenstehenden Atomgewichten, nicht aber das Dysprosium und das Holmium.

Brauner.

(Literatur s. S. 361.)

Dysprosium.*)

Literatur: Lecoq de Boisbaudran.[293]) Die von Cleve aus der alten Erbinerde abgespaltene Holminerde enthält nach Lecoq de Boisbaudran noch eine andere Erde, die durch ihr Absorptionsspektrum charakterisiert ist; sie ist stärker basisch als Holminerde und wurde durch den Entdecker durch Kaliumsulfat- und Ammoniakfällungen angereichert. Kaliumsulfat fällt Dysprosium vor Holmium. Das Element schließt sich eng an die Terbinerden an. Eine vollständige Trennung von letzteren gelang bisher nicht. Bei der Fraktionierung der Äthylsulfate nach Urbain[502]) scheidet sich das Dysprosium mit dem Holmium in den mittleren Fraktionen ab, die den schwerst löslichen Fraktionen folgen, welche Terbinerden und Yttrium enthalten. Bei der Fraktionierung der Nitrate und Doppelnitrate der Terbinerden findet man das Dysprosium in den an Terbium stark angereicherten Fraktionen (Urbain[682, 721])). Die Salze des Dysprosiums sind nach Urbain grün gefärbt. Das Absorptionsspektrum enthält nach Lecoq de Boisbaudran die Banden 753, 475, 451,5, 427,5. —

In jüngster Zeit gelang es Urbain[725]), durch fraktionierte Kristallisation der Äthylsulfate 50 g Dysprosiumerde darzustellen; durch diese Methode kann man dieselbe vollständig von Terbium befreien; andererseits gelingt die völlige Abscheidung des Yttriums durch Kristallisation der einfachen Nitrate unter Zusatz von Wismutnitrat (siehe Scheidung der Terbinerden); sehr schwierig und langwierig gestaltet sich dagegen die Eliminierung des Holmiums. Das Absorptionsspektrum zeigt nach Urbain im ultravioletten Teile folgende Maxima: 386,5; 379,5; 365; 351; 338; 322,5. Das Atomgewicht ergab in 14 aufeinanderfolgenden Fraktionen die Zahl 162,49 (Grenzzahlen 162,64 und 162,28). — Das Oxyd des Dysprosiums ist weiß; es scheint kein Peroxyd zu bilden.

*) Der Name ist von *δυσπρόσιτος* = schwer gangbar abgeleitet.

Holmium.*)

Literatur. Soret[162, 186, 194]), Cleve[184, 187]), Lecoq de Boisbaudran[188, 293]), Hofmann und Krüß[371]), Krüß und Nilson[316]), Forsling.[475, 571]) Die Holminerde ist bisher in reinem Zustande noch nicht bekannt. Cleve spaltete sie im Jahre 1879 zugleich mit dem Thulium aus der alten Erbinerde ab; spektroskopisch war die Existenz des neuen Elements schon vorher von Soret erkannt worden. 1886 spaltete Lecoq de Boisbaudran aus Cleves Holmium das Dysprosium ab. Bei der fraktionierten Zersetzung der Nitrate erweist sich die Erde als weniger basisch wie die Erbinerde, ebenso bei der Fällung mit Ammoniak; sie nimmt ihre Stellung zwischen Dysprosium und Erbium ein. Den gewöhnlichen basischen Methoden gegenüber erweist sich Holmium als einheitlich, bei der fraktionierten Behandlung mit Anilinchlorid gewannen Hofmann und Krüß Anzeichen für die Spaltbarkeit. Auch Forsling hielt die Erde für uneinheitlich. Über die Färbung der Salze ist nichts Sicheres bekannt. Das Absorptionsspektrum haben Soret, Krüß und Nilson, Lecoq de Boisbaudran und Forsling untersucht. Letzterer benutzte ein von Langlet mittels Kristallisation der Chloride aus HCl sorgfältig gereinigtes Produkt. Die spektroskopischen Beobachtungen führen mit ziemlicher Sicherheit zu der Annahme eines nicht homogenen Stoffes. Charakteristisch für das Holmium scheinen jedenfalls die Banden 640 und 536 zu sein, siehe auch Urbain.[502]) Das Funkenspektrum (Präparat von Langlet, das auch den neueren Untersuchungen von Forsling zugrunde liegt) maßen Exner und Haschek im ultravioletten Teile[555]), ebenso das Bogenspektrum desselben Präparats. Exner und Haschek: „Die Wellenlängen der Bogenspektra" Leipzig und Wien 1904 bei Franz Deuticke.

*) Der Name des Elements ist von „Stockholm" abgeleitet.

Erbium.

Die Entdeckungsgeschichte des Erbiums siehe in der Einleitung zu dieser Gruppe und in der allgemeinen historischen Einleitung. Die Darstellung der Erbinerde geschieht am besten durch eine der beiden klassischen basischen Methoden: Nitratschmelzung oder Oxydverfahren, die weitere Reinigung durch Ammoniak- und Oxalatfraktionierungen. Die Terbinerden werden vor der Fraktionierung möglichst entfernt. Genaue Angaben über den vorteilhaftesten Weg zur Darstellung lassen sich auf Grund unserer heutigen Kenntnisse nicht geben. Näheres siehe in dem Abschnitt über die Scheidung der Yttererden. Ihrer Basizität nach scheint die Erbinerde zwischen der Holmin- und der Thulinerde zu stehen, wenigstens entspricht diese Stellung der Reihenfolge, in der diese drei Erden durch basische Methoden abgeschieden werden. Das Erbiumoxyd ist rosa gefärbt, die Salze und ihre Lösungen sind ebenfalls schwach rosa. Sie zeichnen sich durch ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum im optischen Gebiete aus; es kommt in bezug auf übersichtliche Verteilung der Banden und ihre scharfe Begrenzung dem Absorptionsspektrum des Didyms nahe, doch ist es im ganzen weniger intensiv als jenes. Das Erbium ist nächst dem Yttrium in den Yttererdengemischen am stärksten vertreten. Trotzdem dürfte eine völlige Reindarstellung bisher nicht geglückt sein. Über Zweifel an der Einheitlichkeit siehe in der Einleitung.

Für die Chemie der Verbindungen des Erbiums kommt in erster Linie in Betracht die Abhandlung von Cleve[207]) aus dem Jahre 1880, während die früheren Angaben, die vor der Entdeckung des Holmiums, Dysprosiums und Thuliums einerseits, des Ytterbiums und Scandiums andererseits von verschiedenen Forschern gemacht wurden, sich offenbar auf Material von ungenügender Reinheit beziehen. Es gilt dies demnach auch von den an sich wichtigen Arbeiten von Cleve und Höglund[120]) (1873) und der Monographie Cleves[128]) aus dem Jahre 1874, auf die hier verwiesen sei. Um das neue, einfachere, von dem alten, ein Gemenge vorstellenden Erbium zu unterscheiden, wird das erstere oft als Neo-Erbium bezeichnet.

Cleve stellte von dem durch Nitratzersetzungen erhaltenen Erbium vom Atomgewicht 166, das nur noch Spuren von Holmium und Thulium enthielt, folgende Verbindungen dar:

Erbiumoxyd, Er_2O_3, ist ein Pulver von rein rosa Färbung, es behält diese Färbung auch nach starkem Glühen. Spezifisches Gewicht 8,64; spezifische Wärme 0,065 (Nilson und Petterson[210])). Die Salze sind intensiv rot gefärbt.

Erbiumsulfat, $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. — Die rosa gefärbten Kristalle scheiden sich beim langsamen Verdunsten der Lösung von 20—25° ab. Kristallsystem: Monoklin, isomorph mit $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. (Topsoë[131]), Kraus.[541])) Spezifisches Gewicht 3,18 (Nilson und Pettersson), 2,731 (Kraus), des Anhydrids 3,678 (N. u. P.)

Die Doppelsulfate, $Er_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ und $Er_2(SO_4)_2 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ sind in kaltem Wasser leicht löslich.

Erbiumselenit (sauer), $Er_2O_3 \cdot 4SeO_2 \cdot 5H_2O$, fällt aus der gemischten Lösung des Nitrats und von seleniger Säure auf Zusatz von Alkohol kristallinisch aus.

Erbiumnitrat, $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, große, luftbeständige, rote Kristalle.

Erbiumformiat, $Er(CHO_2)_3$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des Oxyds in Ameisensäure als rotes Pulver aus, und kristallisiert aus wässriger Lösung mit 2 Mol H_2O.

Erbiumoxalat, $Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, fällt aus saurer, heißer Lösung als rotes mikroskopisches Pulver.

Erbiumplatincyanür, $Er_2Pt_3(CN)_{12} \cdot 21H_2O$, kristallisiert, wie das entsprechende Yttriumsalz in roten Prismen, die einen metallisch-grünen Reflex zeigen.

Erbiumwolframat, bildet nach Högbom[250]) das Doppelsalz $Na_6Er_4(WO_4)_9$.

Spektrum. Das Absorptionsspektrum des Erbiums weist charakteristische, scharf begrenzte Absorptionsgebiete im roten, grünen und blauen Teile auf; jedoch sind Messungen an völlig reinem Material noch nicht ausgeführt worden, so daß die Zugehörigkeit der einzelnen Banden nicht mit Sicherheit feststeht (Bunsen[132]), Cleve[184])).

λ 666—668; 651,6—654,5; **647,5—651,5**; 540,0—541,5; **522,5—523,5**; 518,5—522,5; 486,5—487,7; 447,5—451,5 (Soret[194])). Forsling[475]) (Präparat von Cleve) gibt folgende Maxima an:

666,5; 653,0—651,5; 648,3; 549,0; 541,2; 523,1; 520,2—518,8; 491,0 bis 490,5; 487,1; 484,8—484,2; 453,6—453,2; 450,0—449,4; 442,7; 408,4; 407,1 — 406,6; 405,8; 405,0; 379,5—378,9; 364,5—364,2; 363,8—363,5; 359,0 — 358,6; 356,1 vgl. Exner.[489]) (Erbiumnitrat von Cleve), dessen Messungen mehrfach von denen Forslings abweichen.

Flammenspektrum. Bahr und Bunsen[91]) beobachteten, daß Erbinerde beim Glühen Licht emittiert, das ein diskontinuierliches Spektrum gibt. Siehe die analoge Beobachtung beim Didymoxyd. Siehe auch Lecoq de Boisbaudran[116]), Thalén.[195])

Funkenspektrum. Exner und Haschek[490]), im ultravioletten Teile von 4675 bis 2396 AE. (Präparat von Cleve.) Im optischen Gebiete siehe Thalén.[195])

Bogenspektrum. Exner und Haschek. Die Wellenlängen der Bogenspektra 1904. Leipzig und Wien bei Franz Deuticke. (Erbiumnitrat von Cleve.)

Thulium.

Die Existenz der Thulinerde wurde, ebenso wie die der Holminerde 1879 von Cleve[184, 187]) festgestellt. Lecoq de Boisbaudran.[185]) Bei der Fraktionierung der Erbinerden mittels Nitratschmelzungen findet man die thuliumhaltigen Fraktionen zwischen denen des eigentlichen Erbiums und denen des Ytterbiums; unter den Erbinerden ist demnach die Thulinerde die am schwächsten elektropositive. Cleve[206]) beschreibt dieselbe als weißes Pulver. (Das Präparat war nicht frei von Erbium und Ytterbium.) Bei der Kristallisation der Äthylsulfate nach Urbain[502]) folgt das Thulium ebenfalls dem Erbium.

Das Absorptionsspektrum des Thuliums ist nach Cleve charakterisiert durch die Banden 684 und 465, die schon vor Cleve, Soret[186]) in ytterbiumreichen Fraktionen beobachtete. Vgl. Cleve[187]) und Thalén.[196]) Forsling[475]) hält folgende Banden für Thuliumabsorptionen: 701,5; 684,5 — 682,5; 659,3—658,5; 464,3—463,8; 360,4—359,5. —

Die Einheitlichkeit des Thuliums wurde bestritten von Marc.[576])

Yttrium.

Das farblose Yttriumoxyd, welches neben dem Erbiumoxyd den Hauptbestandteil aller natürlichen Yttererdengemische bildet, ist seit der Entdeckung durch Mosander in seinen Eigenschaften gut bekannt. Zweifel an der Einheitlichkeit des Yttriums vom Atomgewichte 89 haben sich niemals erhoben.*) Das Yttriumoxyd ist in der Reihe der Yttererden am stärksten elektropositiv; es sammelt sich daher bei den Fraktionierungen nach der Basizität in den basischen Endfraktionen an und läßt sich infolgedessen verhältnismäßig am leichtesten in annähernd reinem Zustande gewinnen. Am hartnäckigsten scheint dem Yttriumoxyd die Gruppe der Terbinerden anzuhaften; es ist daher vorteilhaft, dieselben zuerst zu entfernen. (Kristallisation der Formiate, Kaliumdoppelsulfate, Äthylsulfate.) Vgl. in dem Kapitel über die Terbinerden und besonders bei Urbain.[502]) Sind erheblichere Mengen von Terbinerden zugegen, so kommt man bei der Fraktionierung häufig zu einem Gleichgewichtszustand, der durch ein konstantes Atomgewicht von ungefähr 100 charakterisiert ist, eine Tatsache, die Schützenberger und Boudouard zu der Annahme eines neuen Elements geführt hat. Siehe Urbain.

Die Reindarstellung des Yttriums läßt sich nach der Rohscheidung durch Nitratzersetzung oder Oxydverfahren durch Chromatfraktionierung, durch kombinierte Ammoniak- und Oxalatfällungen, oder auch durch Fällung mit Ferrocyankalium erreichen. (Siehe die Trennungsmethoden.)

Reines Yttriumoxyd ist absolut farblos, ebenso sind die Salze farblos; ihre Lösung gibt kein Absorptionsspektrum im optischen Gebiete.

Die Verbindungen des Yttriums siehe hauptsächlich bei Popp[89]), Cleve und Höglund[120]) und Cleve.[128])

Atomgewicht des Yttriums, Y = 99,8.

a) Wahl des Atomgewichts.

Die einzige bekannte Verbindungsform des Yttriums ist YX_3. Für die Annahme des jetzigen Atomgewichts des Yttriums, welches dem Dreifachen seines einzigen, 29,6 betragenden H-Äquivalents gleich ist, sind die folgenden Gründe maßgebend.

1. Das Verhalten seiner Salze in Lösungen, speziell die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung seines Sulfats (Brauner und Švagr) beweist die Anwesenheit des dreiwertigen Kations $Y^{\cdots}$ in denselben.

*) Abgesehen von der von Crookes vertretenen Anschauung über die „Metaelemente" des Yttriums. Siehe die historische Einleitung.

2. Der Isomorphismus seines Sulfat-Oktohydrats mit den analogen Sulfaten anderer unzweifelhaft dreiwertigen Erdmetalle.

3. Die Stellung des Yttriums im periodischen System, denn die Eigenschaften des Yttriums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 89 eines in der Gruppe III, Reihe 6 (III—6) stehenden Elements. Näheres über alle diese Punkte siehe in der allgemeinen Einleitung zu diesem Kapitel S. 167.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[1]) bestimmte 1818 das Atomgewicht in dem ungetrennten Erdgemisch und fand Y = 96,4.

2. Berlin[2]) findet 1860 das Atomgewicht sehr annähernd richtig zu 89,55. Obwohl keine Einzelheiten vorliegen, so führe ich diese Zahl an, da sie der Wahrheit viel näher liegt als alle später von Popp, Delafontaine, Bahr und Bunsen erhaltenen Zahlen. Erst Cleve (1882) erhielt eine Zahl (Y = 89,1, siehe unter 6.), welche sich der Wahrheit mehr nähert.

Das schöne von Berlin erhaltene Resultat ist offenbar dem Umstande zuzuschreiben, daß sich Berlin zur Reindarstellung der Yttererde der von ihm herrührenden neuen Methode der Trennung durch partielle Zersetzung der Nitrate bediente. Es ist sehr zu bedauern, daß die Originalarbeit von Berlin, welche als Förhandl. Scand. Naturf. 8. Möde Kjöbenhavn 1860, 448 zitiert wird, praktisch unzugänglich ist.

3. Popp[3]), 1864. Seine Zahlen sind sogar ein Rückschritt gegen Berzelius (1818 s. unter 1.). Er fällte aus einer Lösung des bei 200° entwässerten Sulfats die Schwefelsäure als Bariumsulfat (welches die Erde stark „mitreißt"), entfernte das Barium (und etwas Yttererde!) mit Schwefelsäure und fällte die Yttererde mit Oxalsäure. Das geglühte Oxalat lieferte die Erde. Es ist vollkommen hinreichend, hier anzuführen, daß sich aus den folgenden Verhältnissen die danebenstehenden Atomgewichtszahlen ergeben:

a) $Y_2(SO_4)_3 : Y_2O_3$ ergibt Y = 102,0

b) $Y_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$ ergibt Y = 102,3.

Da der Verfasser die Existenz des Erbiums und des Terbiums leugnet, so war sein Yttriummaterial offenbar hochgradig unrein!

4. Delafontaine[4]), 1865 und 1866. Die Lösung des Sulfats wurde durch Oxalsäure gefällt und das geglühte Oxalat lieferte die Erde. In der ersten Abhandlung lieferte das Verhältnis $Y_2(SO_4)_3 : Y_2O_3$ das Atomgewicht Y = 91,1, in der zweiten Abhandlung Y = 87,8. Beide Zahlen sind nur als approximativ zu betrachten.

5. Bahr und Bunsen[5]), 1866. Obwohl diese Arbeit einen klassischen Wert besitzt aus dem Grunde, weil in derselben die Berlinsche Trennungsmethode der Trennung durch partielle Zersetzung der Nitrate zum ersten Male konsequent durchgeführt und allgemein bekannt wurde (siehe 2.), und ferner, weil in derselben die synthetische Sulfatmethode von Bunsen zum ersten Male genau beschrieben wird, so zeichnet sich das erhaltene Atomgewicht des Yttriums nur durch eine annähernde Genauigkeit aus.

Es wurde aus 0,7266 g und 0,7856 g Y_2O_3, 1,4737 g und 1,5956 g $Y_2(SO_4)_3$ erhalten, im Mittel gaben 49,27 Teile Y_2O_3, 100 Teile $Y_2(SO_4)_3$. Daraus folgt das Atomgewicht Y = 92,63.

6. Cleve und Höglund[6]), 1873. Die Reinigung der Yttererde nach der Methode von Berlin wurde weiter getrieben als bei Bahr und Bunsen (siehe 5.), nicht aber, wie es scheint, weiter als bei Berlin (2.).

Es wurden nach der von Cleve modifizierten synthetischen Sulfatmethode (siehe Einleitung) 6 Versuche ausgeführt, wobei 1,0930—2,5780 g Y_2O_3 verwendet und 2,2515—5,3055 g $Y_2(SO_4)_3$ erhalten, im Mittel aus 48,605 (48,545—48,637) Teile Y_2O_3 100 Teile $Y_2(SO_4)_3$. Daraus folgt das Atomgewicht Y = 89,57. Möglicherweise wäre eine noch etwas höhere Zahl erhalten worden, hätte man die Anwesenheit von unvollständig zersetztem sauren Sulfat gänzlich eliminiert.

7. Cleve[7]), 1883. Bei der Reinigung der Yttererde widmete Cleve eine besondere Sorgfalt der Entfernung der Terbinerde. Es wurden 12 Synthesen des Sulfats ausgeführt, wobei 0,7102—1,5314 g Y_2O_3 verwendet und 1,4645—3,1586 g $Y_2(SO_4)_3$ erhalten wurden, oder aus 48,503 (48,483—48,526) Teilen Y_2O_3 100 Teile $Y_2(SO_4)_3$. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Y = 89,11.

8. Marignac (etwa 1880—1887). In den von Marignac hinterlassenen Präparaten seltener Erden, welche mir die Herren Kollegen Ador und Graebe im Herbst 1894 durchzusehen freundlichst gestatteten, fand ich eine Yttererde von wunderbar weißer Farbe, also ganz frei von Terbinerde. Das Präparat war das reinste unter einer Reihe anderer Yttriumoxydpräparate und trug in Marignacs eigenhändiger Handschrift die Bezeichnung YO = 75,25. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Y = 88,88. Ich lege besonderes Gewicht auf diese Zahl, da sie sich meiner Ansicht nach dem wahren Atomgewicht des Yttriums am meisten nähert und zweifle nicht daran, daß sie aus der Synthese des Sulfats abgeleitet wurde. Dieselbe scheint nicht vor 1880 ausgeführt worden zu sein, da Marignac[8]) im Jahre 1878 noch die Clevesche Zahl Y = 89,55 (YO = 75,7) als die richtigste annimmt.

9. Jones[9]), 1895, reinigte eine Yttererde nach der Methode von Rowland, d. i. durch Fällung mit Ferrocyankalium, welche Methode aber wohl nur zufällig zu einem annähernd reinen Material geführt haben muß.

a) Synthetische Sulfatmethode. Es wurde in 10 Versuchen aus verhältnismäßig sehr geringen, zwischen 0,2415—0,4798 g schwankenden Mengen Y_2O_3 0,4984—0,9901 g $Y_2(SO_4)_3$ erhalten, oder aus 48,467 (48,455 bis 48,489) Teilen Y_2O_3 100 Teile $Y_2(SO_4)_3$. Daraus folgt Y = 88,95.

b) Analytische Sulfatmethode. Es wurde aus 0,5906—1,4192 g wasserfreien $Y_2(SO_4)_3$ 0,2862—0,6880 g Y_2O_3 erhalten, oder aus 100 Teilen $Y_2(SO_4)_3$ 48,472 (48,455—48,485) Teile Y_2O_3. Daraus folgt das Atomgewicht Y = 88,97.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Y =
Berzelius	1818	?	96,4
Berlin	1860	?	89,55
Popp	1864	$Y_2(SO_4)_3 : Y_2O_3$	102,0
		$Y_2(SO_4)_3 : 3BaSO_4$	102,3
Delafontaine	1865	$Y_2(SO_4)_3 : Y_2O_3$	91,1
		dasselbe	87,8
Bahr und Bunsen	1866	$Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$	92,63
Cleve und Höglund	1873	$Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$	89,57
Cleve	1883	dasselbe	89,11
Marignac	1880—1887	dasselbe	88,88
Jones	1895	$Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$	88,95
		$Y_2(SO_4)_3 : Y_2O_3$	88,97
G. und E. Urbain[10])	1901	?	88,6*)

*) Ohne Angabe der Einzelheiten!

Ich halte die von Marignac erhaltene Zahl als der Wahrheit am nächsten liegend, und da dieselbe mit den um ein ganz Geringes abgerundeten Zahlen sehr gut übereinstimmt, so halte ich bis auf weiteres für das wahrscheinlich richtige Atomgewicht des Yttriums die Zahl

$$Y = 88,9 \text{ (II)}$$

mit einer Unsicherheit erst in der zweiten Dezimalstelle.

Die internationale Atomgewichtskommission nimmt die aufgerundete Zahl von Jones, $Y = 89,0$ an. Brauner.

(Literatur s. S. 361.)

Das Metall. Wöhler[22]), Popp.[89]) Abscheidung aus unreinem Material durch Einwirkung von Natrium auf das Chlorid (Cleve[128])); durch Elektrolyse von schmelzendem Yttriumnatriumchlorid oder durch Einwirkung von Natrium auf dasselbe. Nach Popp ist das Metall eisenähnlich, leicht oxydierbar, Wasser in der Siedehitze zersetzend (Cleve und Höglund[120])).

Yttriumoxyd wird nach Winkler[341]) durch Magnesium zu Metall reduziert.

Yttriumfluorid, $YF_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$, fällt gelatinös mittels Fluorwasserstoffsäure oder Alkalifluoriden (Cleve). Moissan erhielt das wasserfreie Fluorid durch Einwirkung von Fluor auf das Carbid (Moissan und Etard[400])).

Yttriumchlorid. a) Das Anhydrid YCl_3 wird durch Eindampfen der Lösung mit Ammoniumchlorid und Verflüchtigung des letzteren erhalten (Cleve) oder durch Entwässerung des Hydrates bei 170—180° (Matignon[572])), durch Erhitzen des bei 130—140° erhaltenen Verdampfungsrückstandes der salzsauren Lösung des Oxyds in einem mit Chlorschwefeldämpfen beladenen Cl- und HCl-Gasstrome (Matignon[713])). Nach dem Schmelzen kristallisiert es in glänzenden weißen Blättern. Darst. aus dem Carbid und HCl siehe Pettersson[393]), Moissan und Etard.[400]) Durch Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Yttererde bei Rotglut erhielt Duboin[329]) das Chlorid kristallisiert. (Vgl. Pettersson.[373])) Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schmilzt leicht und verflüchtigt sich in einem Gasstrome bei hoher Temperatur.

b) Hydrat, $YCl_3 \cdot 6H_2O$, kristallisiert aus der Lösung in weißen Prismen (Cleve). Es schmilzt bei 160° und verliert 5 Mol H_2O bei 110° (Matignon[572])). In Wasser und Alkohol leicht löslich. —

Doppelchloride, $2YCl_3 \cdot 3PtCl_2 \cdot 24H_2O$ (Cleve, Nilson[140])); $4YCl_3 \cdot 5PtCl_4 \cdot 52H_2O$; $YCl_3 \cdot 2AuCl_3 \cdot 16H_2O$ (Cleve). $YCl_3 \cdot 3HgCl_2 \cdot 9H_2O$ (Popp[89])).

Yttriumbromid. YBr_3 bildet sich nach Duboin[329]) durch Erhitzen von Yttererde im Brom- und Kohlenoxydstrome. Sehr zerfließlich, leicht schmelzbar. — $YBr_3 \cdot 9H_2O$ kristallisiert aus der Lösung in zerfließlichen Kristallen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Cleve).

Yttriumjodid, zerfließliche, in Alkohol, leicht lösliche Kristalle.

Yttriumhydroxyd, $Y(OH)_3$, gelatinöser Niederschlag, absorbiert Kohlensäure; fällt man die Lösung eines Yttriumsalzes mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroperoxyd, so scheidet sich ein Superoxydhydrat, nach Cleve $Y_4O_9 \cdot xH_2O$ ab.[262])

Yttriumoxyd, Y_2O_3. Rein weißes Pulver, eine gelbe Färbung zeigt die Gegenwart gefärbter Erden an. Spezifisches Gewicht 5,028 Cleve, 5,046 Nilson und Pettersson.[210]) Spezifische Wärme, 0,1026. Zieht an der Luft Kohlensäure an, treibt aus Ammoniumsalzen NH_3 aus, löst sich in

der Kälte allmählich, in der Hitze schnell in Säuren auf. Durch Zusammenschmelzen mit Calciumchlorid erhielt Duboin[328]) das Oxyd kristallisiert.

Yttriumsulfid, Y_2S_3, erhielt Popp[89]) durch Zusammenschmelzen des Oxyds mit Schwefel und Natriumcarbonat, Cleve durch Erhitzen des wasserfreien Chlorids im Strome von H_2S. Gelbes Pulver, wird durch Wasser zersetzt. Duboin[329]) gewann ein kristallisiertes Doppelsulfid $Y_2S_3 \cdot Na_2S$ durch Überleiten von H_2S über ein Gemenge von Y_2O_3 und NaCl. Grünliche Blättchen.

Yttriumcarbid, YC_2. Pettersson[393]) erhielt das Carbid durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen; Moissan und Etard[400]) stellten es als Schmelze dar, die aus gelben mikroskopischen Kristallen bestand. Spezifisches Gewicht 4,13 bei 18°. Durch Wasser tritt Zersetzung ein unter Entwicklung eines Gasgemenges von etwa 72 Proz. Acetylen, 18 bis 19° Methan, 4,5 bis 4,8 Prozent Äthylen und 4,5 bis 5 Prozent Wasserstoff.

Yttriumchlorat, $Y(ClO_3)_3 \cdot 8H_2O$, erhalten durch doppelte Umsetzung von Yttriumsulfat und Bariumchlorat. Weiße Nadeln. (Cleve, Popp.)

Yttriumperchlorat, $Y(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$, sehr hygroskopische, in Alkohol lösliche Kristalle, analog wie das Chlorat erhalten. (Cleve.)

Yttriumbromat, $Y(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, leicht lösliche, feine Nadeln, in Alkohol wenig, in Ather leicht löslich. (Cleve.)

Yttriumjodat, $Y(JO_3)_3 \cdot 3H_2O$, durch Zusatz von Jodsäure zur Lösung des Nitrats erhalten. Pulvriger, dann kōrnig werdender Niederschlag, löslich in 190 Teilen Wasser; zersetzt sich beim Erhilzen an der Luft explosionsartig. (Cleve.)

Yttriumperjodat. Überjodsäure fällt die Lösung des Acetats zunächst und löst den Niederschlag, im Überschusse zugesetzt, wieder auf; aus der Lösung scheidet sich $Y_2O_3 \cdot J_2O_7 \cdot 8H_2O$ ab. Beim Zusatz einer überschüssigen Yttriumnitratlösung zu wässriger Überjodsäure entsteht ein weißer Niederschlag der Zusammensetzung $3Y_2O_3 \cdot 2J_2O_7 \cdot 6H_2O$. (Cleve.)

Yttriumsulfate. a) Anhydrid, $Y_2(SO_4)_3$, durch Entwässerung des Hydrats erhalten, bildet ein weißes Pulver vom spezifischen Gewicht 2,52 (Cleve). Spezifische Wärme 0,1319 (Nilson und Pettersson[210])). Das Anhydrid ist bei niedriger Temperatur in Wasser leicht löslich. (Bahr und Bunsen[98]), Cleve.)

Elektrische Äquivalentleitfähigkeit nach Jones und Allen[398]):

$\frac{1}{6}Y_2(SO_4)_3$:

v 6,49 Λ 23,2 . . . . . v 13291 Λ 192,9.

b) Hydrat, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Das Oktohydrat kristallisiert aus der Lösung des Oxyds in Schwefelsäure in farblosen, monoklinen Kristallen, isomorph mit denen der Oktohydrat-Sulfate des Erbiums, Neodyms und Praseodyms. Kristallographische Untersuchung von Kraus.[541]) Die Löslichkeit sinkt mit steigender Temperatur. Spezifisches Gewicht nach Cleve 2,52, Topsöe 2,53; Kraus 2,558. Nach Berzelius wird bei der Fällung der kalten wässrigen Lösung mit wenig überschüssigem Ammoniak ein basisches Sulfat abgeschieden, das nach Cleve die Zusammensetzung $2Y_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 10H_2O$ besitzt.

Yttriumhydrosulfat, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = Y(SO_4H)_3$, kristallisiert aus der konzentriert schwefelsauren Lösung aus (Brauner und Piček[643])).

Mit Alkalisulfaten bildet das Yttriumsulfat nach Cleve kristallisierte

Doppelsulfate, die beim Verdunsten der gemischten Lösungen kristallisieren und leicht löslich sind.

1. Kaliumyttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 4K_2SO_4$. Die Mutterlauge scheidet beim Erwärmen weiße Nadeln der Zusammensetzung $2Y_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ aus.

2. Natriumyttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2N_2O$. Weißes, amorphes Pulver.

3. Ammoniumyttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 9H_2O$. Kleine Tafeln.

Yttriumsulfid, $Y_2(SO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Aus der Lösung von Yttriumhyroxyd mit wässriger schwefliger Säure scheidet sich beim Erhitzen oder auf Zusatz von Alkohol das Salz kristallisiert oder als amorpher weißer Niederschlag ab.

Yttriumdithionat, $Y_2(S_2O_6)_3 \cdot 18H_2O$. Durch doppelte Umsetzung aus Bariumdithionat und Yttriumsulfat beim Verdunsten der Lösung im Vakuum erhalten, bildet eine kristallinische leicht lösliche Masse (Cleve).

Yttriumseleniat. Beim Verdunsten einer Lösung von Yttriumoxyd in wässriger Selensäure in der Wärme kristallisiert das Salz $Y_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ in großen monoklinen Kristallen, isomorph mit denen des Sulfats. Spezifisches Gewicht 2,895 Topsoe, 2,915 Pettersson. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert ein Seleniat mit 9 Molekülen Wasser in großen sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems.

Mit Kalium- und Ammoniumseleniat bildet das Yttriumseleniat Doppelsalze von der Zusammensetzung $Y_2(SeO_4)_3 \cdot K_2SeO_4 \cdot 6H_2O$ und $Y_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2(SeO_4)_3 \cdot 6H_2O$, die, wie die Doppelsulfate leicht löslich in Wasser sind.

Yttriumselenit. Das neutrale Salz $Y_2(SeO_3)_3 \cdot 12H_2O$, entsteht nach Nilson durch Fällen einer Lösung von Yttriumsulfat mit überschüssigem Natriumselenit als weißer pulvriger Niederschlag. Behandelt man diesen mit wässriger seleniger Säure, so scheidet sich das saure Salz $Y_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2 \cdot 5H_2O$ ab. Es kann auch durch Fällen einer Lösung von Yttriumnitrat mit Kaliumdiselenit erhalten werden, ist in Wasser wenig löslich (Cleve).

Yttriumnitrat, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, scheidet sich aus der Lösung in großen zerfließlichen Kristallen ab. Beim vorsichtigen trockenen Erhitzen desselben bis zum deutlichen Auftreten von Stickstoffoxyden entsteht ein basisches Salz, das nach Bahr und Bunsen die Zusammensetzung $Y(NO_3)_3 \cdot Y(OH)_3 \cdot 3H_2O$ besitzt und aus der Lösung in wenig heißem Wasser in weißen Nadeln auskristallisiert.

Yttriumphosphate. a) Orthophosphat, YPO_4, in der Natur als Xenotim vorkommend, wurde von Radominsky (Compt. rend. **80**. 304. 1875; Bull. soc. chim. [2] **23**. 178) durch Zusammenschmelzen des amorphen Phosphats mit Yttriumchlorid in glänzenden Nadeln synthetisch erhalten (siehe auch Duboin[330])). Fällt man eine wässrige Lösung von Yttriumnitrat mit ammoniakalischer Orthophosphorsäure, so entsteht eine weiße Gallerte, die allmählich kristallinisch wird: $YPO_4 \cdot 2H_2O$. Mit Dinatriumphosphat fällt aus einer Yttriumsalzlösung ein amorpher Niederschlag des sauren Yttriumphosphats $Y_2(HPO_4)_3$ (Cleve).

b) Pyrophosphat, $Y_2H_2(P_2O_7)_2 \cdot 7H_2O$, scheidet sich nach Cleve aus der Lösung von Yttriumhydroxyd in wässriger Pyrophosphorsäure kristallinisch aus. Nach Johnson[337]) bildet sich beim Schmelzen von Orthophosphorsäure mit Yttriumsulfat das Pyrophosphat $2Y_2O_3 \cdot 3P_2O_5$. Mikroskopische Tafeln vom spezifischen Gewicht 3,059. Wallroth (Bull. soc.

chim. [2] **39**. 316. 1883) erhielt beim Schmelzen von Phosphorsalz mit Yttriumoxyd das Doppelsalz $YNaP_2O_7$. — Duboin[330]) stellte durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphat oder von Y_2O_3 mit den Meta- oder Pyrophosphaten des Kaliums und Natriums folgende Doppelphosphate in kristallisiertem Zustande dar: $Y_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2P_2O_5$; $Y_2O_3 \cdot 3K_2O \cdot 2P_2O_5$; $5Y_2O_3 \cdot 3K_2O \cdot 6P_2O_5$; $Y_2O_3 \cdot 3Na_2O \cdot 2P_2O_5$.

c) Metaphosphat, $Y(PO_3)_3$. Wird Yttriumnitrat mit überschüssiger Phosphorsäure bei Rotglut geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen, so hinterbleibt nach Cleve ein schweres weißes Kristallpulver.

Yttriumcarbonat, $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in eine wässrige Suspension von Hydroxyd oder durch Fällen einer Yttriumsalzlösung mit Alkalicarbonat. Es ist in überschüssigem Alkalicarbonat löslich und bildet folgende Doppelcarbonate:

a) Yttriumnatriumcarbonat, $Y_2(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 4H_2O$, scheidet sich aus der Lösung von Yttriumhydroxyd in Natriumcarbonat oder auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer wässrigen Lösung von Yttriumchlorid als voluminöser Niederschlag aus, der sich in seidenglänzende Nadeln verwandelt.

b) Yttriumammoniumcarbonat, $Y_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 2H_2O$, scheidet sich aus der Lösung von Yttriumcarbonat in Ammoniumcarbonatlösung oder beim Eintropfen einer Yttriumnitratlösung in überschüssiges Ammoniumcarbonat als allmählich kristallinisch werdender Niederschlag ab.

Yttriumsilicat. Durch Zusammenschmelzen von Yttriumoxyd, Kieselsäure und Calciumchlorid erhielt Duboin[328]) nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser ein kristallinisches Pulver von den kristallographischen und optischen Eigenschaften des natürlichen Gadolinits.

Yttriumchromat. Nach Popp ist der gelbe Niederschlag, den Kaliumchromat aus der Lösung eines Yttriumsalzes fällt, ein basisches Salz.

Yttriumwolframat. Durch Auflösen des Oxyds in geschmolzenem Natriumwolframat erhielt Högborn[250]) das Doppelwolframat $Na_8Y_2(WO_4)_7$. — Silicowolframat siehe Wyrouboff.[408])

Yttriumformiat, $Y(HCO_2)_3 \cdot 2H_2O$; — Yttriumacetat, $Y(H_3C_2O_2)_3 \cdot 4H_2O$ (Cleve).

Yttriumoxalat, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, scheidet sich aus heißen, sauren Yttriumsalzlösungen als weißes kristallinisches Pulver aus. Trägt man Yttriumoxalat in eine erwärmte Lösung von neutralem Kaliumoxalat bis zur Sättigung ein, so scheidet sich das Doppeloxalat $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 3K_2C_2O_4 \cdot 18H_2O$ beim Erkalten aus. Nach Brauner[449]) lösen 100 ccm Normalschwefelsäure 0,17258 g Yttriumoxalat. Der Löslichkeitsgrad nähert sich hiernach dem des Lanthanoxalats. (100 ccm Normalschwefelsäure lösen davon 0,25606 g auf.)

Spektrum des Yttriums. a) Funkenspektrum im sichtbaren Teile: Bunsen[132]), Thalén[121]), Auer v. Welsbach[247]), im ultravioletten Teile: Lohse[484, 599]), Exner und Haschek.[530a])

b) Bogenspektrum. Messungen der Wellenlängen von 3600 bis 4900 AE. 12 Linien. Exner und Haschek (Material: Yttriumnitrat von Haitinger): „Die Wellenlängen der Bogenspektra“ 1904. Leipzig bei Franz Deuticke.

c) Lumineszenzspektrum. Crookes[334]) begründete seine Auffasung von der zusammengesetzten Natur des Yttriums durch die charakteristischen

Verschiedenheiten, die die Lumineszenzspektra einer Reihe von Yttriumfraktionen zeigten (Gα, Gδ, Gη). Lecoq de Boisbaudran vertrat dem gegenüber die Ansicht, daß die selektive Lichtemission im Vakuum nur durch verunreinigende Erden hervorgerufen werde und daß reine Yttria überhaupt kein diskontinuierliches Kathodolumineszenzspektrum gäbe. Die Auffassung ist durch die Untersuchung von Baur und Marc[547]) bestätigt worden. Vgl. Muthmann und Baur[509]) und die Darlegungen in der historischen Einleitung sowie unter Kathodolumineszenz des Lanthans, Gadoliniums, Samariums usw.

Ytterbium.

Das Ytterbium wurde im Jahre 1878 von Marignac[161]) aus dem Gemenge der Erbinerden durch fraktionierte Zersetzung der Nitrate abgeschieden; eingehendere Angaben über die Erde machte Nilson[180, 205]) in den Jahren 1879 und 1880. — In bezug auf die Basizität folgt die Ytterbinerde den Erbinerden nach der Seite der schwächer positiven Erden und zwar speziell der Thulinerde, von der sie infolgedessen am schwersten zu scheiden ist. Nächst der Scandinerde ist sie die schwächst basische Erde der ganzen Gruppe. Von allen bisher bekannten Elementen der seltenen Erden besitzt das Ytterbium das höchste Atomgewicht, 173. Es ist in den Yttererdegemischen in verhältnismäßig geringem Betrage enthalten. Die Erde und die Salze sind farblos. Bei der Abscheidung durch Nitratzersetzung soll man nach A. Cleve[584]) die Erhitzung bei ziemlich leichtflüssiger Konsistenz der Nitrate abbrechen, solange noch Yttrium und Erbinerden in erheblicherer Menge vorhanden sind, und die Erhitzung immer höher treiben in dem Maße als das Ytterbium sich anreichert; man erhält so ziemlich schnell rohe Ytterbinerde. Das geschmolzene Nitrat zeigt, solange Thulium vorhanden ist, einen violetten Ton. Die Einheitlichkeit des heute Ytterbinerde genannten Oxyds ist jüngst von Auer v. Welsbach[705]) bestritten worden. Nähere Angaben hierüber liegen noch nicht vor. —

Atomgewicht des Ytterbiums, Yb = 173,1.

a) Wahl des Atomgewichts.

Für das Atomgewicht des Ytterbiums wird das Atomgewicht 173, welches dem Dreifachen seines einzigen, 57,7 betragenden H-Äquivalents gleich ist und für seine Verbindungen die Form YbX_3 aus den folgenden Gründen angenommen.

1. Das Verhalten der Ytterbiumsalze in wässrigen Lösungen zeigt, daß in denselben das dreiwertige Kation $Yb^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten ist (Brauner und Švagr).

2. Das Sulfat-Oktohydrat des Ytterbiums ist isomorph mit anderen Erdsulfaten, denen unzweifelhaft die Zusammensetzung $R_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ zukommt.

3. Es ist noch nicht ganz einwandfrei, dem Ytterbium im periodischen System die Stellung in der Reihe 10, Gruppe III (III—10) aufzuweisen.

Näheres siehe in der Einleitung, S. 167.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Marignac[1]), 1878, der Entdecker des Ytterbiums, gibt, ohne andere Einzelheiten als eine Analyse des Formiats anzuführen, an, daß das Atom-

gewicht approximativ Yb = 172,5 beträgt. Es muß aber etwas von dem erst später entdeckten Scandium enthalten haben.

2. Nilson[2]), 1880, führte mit dem vom Scandium und anderen Erdelementen befreiten Ytterbiummaterial eine Reihe von 7 Bestimmungen aus, wobei das Oxyd in das wasserfreie Sulfat umgewandelt wurde. Es wurden zwischen 0,7371—1,0139 g betragende Mengen von Yb_2O_3 verwendet und daraus zwischen 1,1861—1,6314 g betragende Mengen von $Yb_2(SO_4)_3$ erhalten, oder 100 Teile Sulfat aus 62,126—62,171 Teilen, im Mittel aus 62,147 Teilen Oxyd. Daraus berechne ich das Atomgewicht im Mittel zu Yb = 173,16 (Minimum = 172,98; Maximum = 173,37).

3. Astrid Cleve[3]), 1902, führte mit sorgfältig gereinigtem Material, ebenfalls nach der synthetischen Sulfatmethode drei Bestimmungen aus.

Yb_2O_3 g	$Yb_2(SO_4)_3$ g	Atomgewicht Yb =
0,7791	1,2535	173,22
0,5190	0,8353	173,05
0,4905	0,7894	173,07
	Mittel:	173,11

Die Zahlen stimmen etwas besser als bei Nilson überein.

4. Brauner, 1904 (Privatmitteilung), führte mit einem von Cleve herrührenden reinen Ytterbiummaterial (wegen Mangel an letzterem) nur eine Atomgewichtsbestimmung nach der synthetischen Sulfatmethode aus, wobei alle üblichen Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden:

1,67279 g Yb_2O_3 . . . . . . 2,69209 g $Yb_2(SO_4)_3$ . . . . . . Yb = 173,08.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Yb =
Marignac	1878	$Yb_2O_3 : Yb_2(SO_4)_3$ (?)	172,5
Nilson	1880	$Yb_2O_3 : Yb_2(SO_4)_3$	173,16
A. Cleve	1902	$Yb_2O_3 : Yb_2(SO_4)_3$	173,11
Brauner	1904	$Yb_2O_3 : Yb_2(SO_4)_3$	173,08

Das Atomgewicht des Ytterbiums ist

Yb = 173,1 (III)

mit einer Unsicherheit in der ersten Dezimalstelle. Die internationale Atomgewichtskommission nimmt die Zahl Yb = 173,0 an.

Bemerkung. Nach einer im Wiener Anzeiger (1905, No. X, S. 122) erschienenen Notiz ist es Herrn Auer v. Welsbach gelungen, das Ytterbium in seine Bestandteile zu zerlegen. In der chemischen Literatur finde ich jedoch nichts weiteres darüber. Brauner.

(Literatur s. S. 361.)

Die folgenden Angaben über die Verbindungen des Ytterbiums sind der Monographie von Astrid Cleve[584]) entnommen; sie werden ergänzt durch einige frühere Angaben von Nilson (l. c.)

Ytterbiumchlorid, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, kristallisiert aus der Lösung des Oxyds in Salzsäure, kann auch durch Sättigen derselben mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt werden, ist sehr leicht löslich und zerfließlich. Beim Glühen im Strome von Chlorwasserstoffsäure bleibt ein Oxychlorid YbOCl als weiße, hygroskopische Masse zurück. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorid zu dem Doppelsalze $2YbCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 22H_2O$, große, rotbraune, rhombische Tafeln, die an feuchter Luft zerfließen. Das Goldchloriddoppelsalz hat die Zusammensetzung $YbCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 9H_2O$ und ist ebenfalls sehr leicht löslich.

Ytterbiumbromid, $YBr_3 \cdot 8H_2O$. Das Salz ist noch leichter zerfließlich als das Chlorid. Das Platindoppelbromid hat die Zusammensetzung $YBr_3 \cdot 3H_2PtBr_6 \cdot 30H_2O$.

Ytterbiumplatocyanür, $2Yb(CN)_3 \cdot 3Pt(CN)_2 \cdot 18H_2O$, wird durch doppelte Umsetzung des Sulfats mit Bariumplatocyanür erhalten, es kristallisiert wie die analoge Yttriumverbindung in leuchtend roten Prismen, die grüne und blauviolette Reflexe zeigen. Bei der Entwässerung wird das Kristallpulver gelb.

Ytterbiumkaliumferrocyanid, $KYb(CN)_6Fe \cdot 3H_2O$. Dieses Doppelsalz wird aus Ytterbiumlösungen mit Ferrocyankalium als weißer feinkörniger Niederschlag gefällt.

Ytterbiumoxyd, Yb_2O_3. Das Oxyd ist in völlig reinem Zustande farblos, es genügen jedoch die kleinsten Spuren von Thulium, um das Oxyd gelblich oder bräunlich zu färben. Es ist sehr schwer schmelzbar, wird in der Kälte langsam, in der Wärme leicht von verdünnten Säuren gelöst. Spezifisches Gewicht 9,175 (Nilson). Spezifische Wärme 0,0646 (Nilson).

Ytterbiumhydroxyd, $Yb(OH)_3$, wird durch NH_3 als gallertartiger Niederschlag gefällt.

Ytterbiumjodat, $Yb(JO_3)_3 \cdot 2H_2O$, wird mit Jodsäure als weißer amorpher Niederschlag aus der Lösung des Acetats gefällt.

Ytterbiumperjodat, $YbJO_5 \cdot 6H_4O$, aus Ytterbiumacetat und Überjodsäure erhaltenes weißes, hygroskopisches Pulver.

Ytterbiumsulfat. a) Anhydrid, $Yb_2(SO_4)_3$, durch Entwässerung des Hydrats erhalten. Spezifisches Gewicht 3,62 (A. Cleve), 3,793 (Nilson). Spezifische Wärme 0,1039. 100 Teile Wasser lösen g $Yb_2(SO_4)_3$ bei

15,5°	35°	55°	60°	70°	80°	90°	100°
34,6	19,1	11,5	10,4	7,22	6,93	5,83	4,67

Die Löslichkeit ist also wie bei allen anderen Sulfaten der seltenen Erden eine mit der Temperatur fallende, die Umwandlungspunkte sind nicht bestimmt worden.

b) Oktohydrat, $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Die aus der siedenden Lösung erhaltenen Kristalle haben denselben Wassergehalt, wie die bei spontaner Verdunstung in der Kälte abgeschiedenen. Glänzende, wasserhelle Säulen.

Elektrisches Äquivalentleitvermögen bei 18° nach A. Cleve:

v	3,33	6,67	33,33	333,3	666,7	3333	16667
Λ	20,7	24,7	35,3	61,6	74	98	105.

Die Tabelle zeigt, daß Ytterbiumsulfat in verdünnter Lösung zum Teil hydrolisiert ist. Spezifisches Gewicht des Oktohydrats bei 20° 3,3 (A. Cleve), 3,286 (Nilson); spezifische Wärme 0,1788.

Ytterbiumsulfit, $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, kristallisiert aus der Lösung des Carbonats in schwefliger Säure in in Wasser unlöslichen Krusten.

Ytterbiumseleniat, $Yb_2(SeO_4)_3 \cdot 15H_2O$, scheidet sich in der Kälte aus der Lösung in kleinen Schuppen ab; $Yb_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, kristallisiert auf dem Wasserbade in großen hexagonalen Tafeln. Das wasserfreie Salz entsteht beim Erhitzen auf 110 bis 120°.

Ytterbiumselenit, $Yb_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 4H_2O$. Aus der Lösung des Sulfats wird mit Natriumselenit das neutrale Salz gefällt, das mit seleniger Säure in das saure Salz übergeht (Nilson).

Ytterbiumnitrat, $Yb(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, scheidet sich aus der Lösung

beim Verdunsten über Schwefelsäure in wasserhellen Tafeln aus, ist zerfließlich. $Yb(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, kristallisiert aus konzentrierter Salpetersäure in durchsichtigen zerfließlichen Prismen, wird auch durch starkes Einengen der wässrigen Lösung gewonnen und bildet dann feine Nadeln. Spezifisches Gewicht 2,682. Diese Nitrate unterscheiden sich von allen anderen bisher bekannten Nitraten seltener Erden durch ihren geringeren Wassergehalt.

Ytterbiumborat, $YbBO_3$. Zieht man die Schmelze von Ytterbiumoxyd und Borsäureanhydrid mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus, so bleibt das Borat als unlösliche kristallinische Masse zurück.

Ytterbiumphosphate. a) Orthophosphat, $YbPO_4 \cdot 4^1/_2H_2O$, wird aus der Nitratlösung durch Dinatriumphosphat als gallertartiger Niederschlag gefällt.

b) Metaphosphat, $Yb(PO_3)_3$. Schmilzt man das wasserfreie Sulfat mit Metaphosphorsäure zusammen und kocht mit Wasser aus, so bleibt das Metaphosphat als Kristallpulver zurück. Aus der Lösung scheidet sich beim Einengen das Phosphat $Yb_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5H_2O$ ab.

Ytterbiumvanadat. Ammoniumvanadat scheidet aus der Nitratlösung die Verbindung $3Yb_2O_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 3H_2O$ als gelben Niederschlag ab, aus dem Filtrat kristallisiert beim Einengen die Verbindung $Yb_2O_3 \cdot 15V_2O_5$ in braunen Krusten.

Ytterbiumcarbonat. Das neutrale Salz $Yb_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ entsteht als gallertartiger Niederschlag beim Fällen einer Nitratlösung mit Ammoniumcarbonat, das basische Carbonat $YbOHCO_3 \cdot H_2O$ erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in eine Suspension von frisch gefälltem Hydroxyd. Fällt man die Nitratlösung mit Natriumcarbonat, so ist der Niederschlag natriumhaltig.

Ytterbiumkaliumchromat, $2KYb(CrO_4)_2 \cdot Yb(OH)_3 \cdot 15^1/_2H_2O$ wird als gelber amorpher Niederschlag aus der Nitratlösung mit Kaliumchromat gefällt.

Ytterbiummolybdat, $Yb_2O_3 \cdot 7MoO_3 \cdot 6H_2O$, scheidet sich allmählich aus, wenn eine Lösung des Nitrats mit Ammoniumparamolybdat in der Kälte versetzt wird. In Wasser unlöslich. Erhitzt man das Oxyd mit Molybdänsäure und Natriumchlorid auf dem Gebläse, so entsteht ein dunkelgrünes Kristallpulver der Zusammensetzung $2Yb_2O_3 \cdot MoO_3$.

Ytterbiumwolframat. Aus Ytterbiumsulfat und Bariummetawolframat erhält man das Metawolframat $Yb_2O_3 \cdot 12WO_3 \cdot 35H_2O$ in sehr leicht löslichen, aber luftbeständigen Prismen. Beim Schmelzen des Oxyds mit Wolframsäure unter Zusatz von Kochsalz als Flußmittel erhält man zwei kristallisierte Salze, die sich durch Schlämmen voneinander trennen lassen, nämlich ein Ytterbiumoxywolframat als glänzendes Kristallpulver $(YbO)_2WO_4$ und ein Natriumytterbiumwolframt der Zusammensetzung $2Yb_2O_3 \cdot 4Na_2O \cdot 7WO_3$. Außerdem entsteht in geringer Menge das Doppelsalz $Yb_2O_3 \cdot 9Na_2O \cdot 12WO_3$.

Salze organischer Säuren. Ytterbiumformiat, $Yb(CHO_2)_3 \cdot 2H_2O$. Kleine Nadeln, sehr leicht löslich.

Ytterbiumacetat, $Yb(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$. Aus der Lösung des Hydroxyds in Eisessig kristallisieren kleine, leicht lösliche Tafeln, deren Lösung schwach alkalisch reagiert.

Ytterbiumpropionate, $Yb(C_3H_5O_2) \cdot 3H_2O$ und $\cdot 1H_2O$.

Ytterbiumoxalat, $Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, fällt als weißes, kristallinisch werdendes Pulver aus den sauren Lösungen mit Oxalsäure aus (Nilson).

Spezifisches Gewicht lufttrocken 2,644, über Schwefelsäure getrocknet 2,439. (A. Cleve). 100 ccm n-Schwefelsäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,3 bis 0,4 g. Die Löslichkeit des Oxalats ist demnach bedeutend größer, als beim Yttrium oder Gadolinium. Auch die Löslichkeit in Ammoniumoxalat ist erheblich größer (A. Cleve. Vgl. Brauner[449]).

Ytterbiumtartrat. Das saure Tartrat $YbH(C_4H_4O_6)_2 \cdot 12H_2O$ wird erhalten, wenn man den Niederschlag, der mit Weinsäure aus der Lösung des Acetats gefällt wird, mit überschüssiger Weinsäure gerade löst. Sehr schwer lösliche Nadeln. Über Schwefelsäure gehen 10 Moleküle Wasser fort. Von organischen Salzen des Terbiums wurden außerdem von A. Cleve dargestellt: das Malonat, $YbH(C_3H_2O_4)_2$, Succinat, $Yb_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 3H_2O$, Laktat, $Yb(C_3H_5O_3) \cdot 2H_2O$, Citrat, $2YbC_6 \cdot H_5O_7 \cdot H_3C_6H_5O_7 \cdot 12H_2O$, Benzoat, $Yb(C_7H_5O_2)_3$, Pikrat, $Yb(C_6H_2(NO_3)_3O)_3 \cdot 8H_2O$, Methylsulfat, $Yb \cdot (C_2H_5 \cdot SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Spektrum des Ytterbiums. Funkenspektrum im optischen Gebiete (Thalén[195]), Lecoq de Boisbaudran[179]). Abbildung des Spektrums durch Auer v. Welsbach[247]), im ultravioletten Teile: Exner und Haschek[444]) (987 Linien; Präparat von Nilson).

Bogenspektrum: Exner und Haschek „Die Wellenlängen der Bogenspektra, 1904. Leipzig und Wien bei Franz Deuticke. (Ytterbiumnitrat von Nilson, Linienzahl 383.)

Scandium.

Im Jahre 1879 gewann Nilson[180]) bei der Darstellung der Ytterbinerde durch partielle Nitratschmelzung Andeutungen für die Existenz einer Erde mit viel niedrigerem Molekulargewicht; er isolierte dieselbe im gleichen Jahre.[181]) Die Scandinerde ist die am wenigsten basische Erde der ganzen Reihe. Das Scandium hat das niedrigste Atomgewicht von allen Elementen der seltenen Erden, nämlich 44. Nilsons Erde wurde aus Gadolinit und Euxenit gewonnen. Er stellte aus 10 kg Euxenit 2 g der reinen Erde dar.[205]) Cleve[182]) konnte aus 4 kg Gadolinit 0,8 g, aus 3 kg Yttrotitanit 1,2 g Sc_2O_3 gewinnen. Die Erde ist also nur in sehr kleinem Betrage in den Mineralien enthalten. Mendelejeff[214]) wies darauf hin, daß das Scandium in allen seinen Eigenschaften, dem von ihm vorausgesagten „Ekabor" genannten Elemente entspricht; hierdurch war seine Stellung im periodischen Systeme in der dritten Gruppe festgelegt. Scheidet man die Scandinerde nach basischen Verfahren ab, so hat man zuletzt stets ein Gemisch von Scandium und Ytterbium vorliegen. Von letzterem läßt sich das Scandium auf Grund der außerordentlich schweren Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfatverbindung in gesättigter Kaliumsulfatlösung trennen (Nilson[205])). Da alle anderen Elemente der Yttererden unter diesen Umständen leicht lösliche Alkalidoppelsulfate bilden, so müßte man hiernach die Scandinerde den Ceriterden zurechnen, wie es Nilson auch tut; andererseits weicht dieselbe in bezug auf ihre schwach basische Natur durchaus von jenen ab und nähert sich stark der Ytterbinerde. In bezug auf die Löslichkeit des Oxalats in verdünnter Schwefelsäure nimmt das Scandium ebenfalls eine Ausnahmestellung ein, insofern dasselbe nach Nilson weit leichter löslich in Schwefelsäure ist als das Oxalat der stärker basischen Ytterbinerde, während im allgemeinen die Löslichkeit der Oxalate mit steigender Basizität zunimmt. (Siehe Brauner.[449])) Auch die Tatsache, daß das Sulfat mit 6 Mol Wasser kristallisiert, ein Typus, der in der Reihe der seltenen Erden sonst niemals vorkommt, und daß dasselbe in Wasser sehr leicht löslich ist, entfernt das Scandium von den übrigen seltenen Erden. Die Eigenschaften lassen dagegen nahe Beziehungen des Scandiums zum Beryllium erkennen, was mit der Stellung des Elements im periodischen System durchaus harmoniert. Die Frage erscheint daher berechtigt, ob man das Scandium überhaupt zu den „Seltenen Erden" im engeren Sinne zu rechnen hat.*) Eine gründliche Neuuntersuchung dieses Elements, die leider durch die große Schwierigkeit der Beschaffung ausreichender Mengen reinen Materials erschwert wird, wäre daher von großem Interesse.

---

*) Urbain und Lacombe[687]) verneinen diese Frage.

Atomgewicht des Scandiums, Sc = 44,1.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Scandium stellt sozusagen eine Extrapolation in der Reihe der Elemente der seltenen Erden vor, und sein Oxyd ist auch die schwächste Basis unter den dreiwertigen Erden. Deshalb unterscheiden sich die Eigenschaften des Scandiums und seiner Verbindungen, soweit dieselben studiert sind, in vieler Beziehung von denen der übrigen Erdelemente, jedoch nicht in so hohem Grade, daß es nicht angezeigt sein sollte, das Scandium im Zusammenhange mit den übrigen Erdelementen zu behandeln.

Die einzige Verbindungsform des Scandiums ist ScX_3.

Wir nehmen für das Scandium ein Atomgewicht von der Größenordnung 44 an, welches das Dreifache seines einzigen H-Äquivalentes 14,7 beträgt, weil seine Eigenschaften denen des von Mendelejeff vorhergesagten Ekabors entsprechen und dieselben Funktionen eines dieses Atomgewicht besitzenden, in der III. Gruppe, 4. Reihe (III—4) stehenden Elements sind. Das Scandium würde einen ungemein dankbaren Gegenstand für moderne physikalisch-chemische Untersuchungen vorstellen.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Es liegen für dieses Element bisher nur von zwei Autoren herrührende Bestimmungen des Atomgewichts vor.

1. Cleve[1]), 1879. Nachdem Nilson 1879 das Scandium entdeckt hatte, ohne es jedoch vom Ytterbium noch vollständig befreit zu haben, trieb Cleve die Fraktionierung der am leichtesten zersetzbaren Erdnitrate weiter und isolierte das Oxyd des bis dahin reinsten Scandiums.

Zur Bestimmung des Atomgewichts bediente sich Cleve der beiden Modifikationen der Sulfatmethode, der Analyse und der Synthese.

a) 1,451 g wasserfreies Sulfat lieferte bei starkem Glühen 0,5293 g Sc_2O_3. Daraus folgt Sc = 44,96.

b) 0,4479 g Sc_2O_3 lieferte 1,2255 g $Sc_2(SO_4)_3$ und dieses ergab nach starkem Glühen wiederum 0,4479 g Sc_2O_3. Daraus folgt das Atomgewicht Sc = 45,20.

2. Nilson[2]) stellte 1880 ein noch reineres Scandiumpräparat als Cleve dar. Zur Atomgewichtsbestimmung bediente er sich der synthetischen Sulfatmethode.

Es wurden in vier Versuchen 0,2998—0,3379 g betragende Mengen Sc_2O_3 eingewogen und daraus 0,8257—0,9343 g $Sc_2(SO_4)_3$ erhalten oder 100 Teile des letzteren aus 36,166—36,194, im Mittel aus 36,181 Teilen des Oxyds. Daraus folgt das Atomgewicht Sc = 44,13.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Sc =
Cleve	1879	$Sc_2(SO_4)_3 : Sc_2O_3$	44,96
		$Sc_2O_3 : Sc_2(SO_4)_3$	45,20
Nilson	1880	$Sc_2O_3 : Sc_2(SO_4)_3$	44,13

Da das Material von Nilson aus einer größeren Menge roher Erden abgeschieden war und in höherem Grade gereinigt war als dasjenige von Cleve, so ist der Nilsonschen Zahl unbedingt der Vorzug zu geben. Wir nehmen,

in Übereinstimmung mit der internationalen Atomgewichtskommission, für das Scandium das Atomgewicht

$$Sc = 44,1 \quad (III)$$

mit einer möglichen Unsicherheit von mehreren Einheiten der ersten Dezimalstelle. Brauner.

(Literatur s. S. 361.)

Die bisher bekannten Verbindungen des Scandiums siehe bei Nilson.[205])

Scandiumhydroxyd, $Sc(OH)_3$, bildet, mit NH_3 gefällt, eine gelatinöse, weiße Masse.

Scandiumoxyd, Sc_2O_3. Weißes lockeres Pulver, in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leicht löslich in Säuren. Spezifisches Gewicht 3,864; spezifische Wärme 0,1530.

Scandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3$. a) Anhydrid. Man fällt die saure Lösung des Nitrats mit konzentrierter Schwefelsäure und vertreibt die überschüssige Säure; löst sich in der Kälte allmählich, in der Hitze leicht in Wasser, verliert die Schwefelsäure leicht beim Erhitzen. Spezifisches Gewicht 2,579; spezifische Wärme 0,1639. — b) Hydrat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, scheidet sich aus der sirupdicken Lösung des Anhydrids bei gewöhnlicher Temperatur in wenig gut ausgebildeten Kristallen ab, die bei 100⁰ 4 Mol H_2O abgeben. Das Salz ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. — Aus einer mit Kaliumsulfat gesättigten Lösung kristallisiert das Scandiumkaliumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$.

Scandiumselenit, $Sc_2(SeO_3)_3 \cdot H_2O$, wird aus der Lösung des Sulfats mit Natriumselenit als amorpher Niederschlag gefällt, der mit überschüssiger seleniger Säure gelöst das saure Salz $Sc_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2 \cdot 3H_2O$ ergibt.

Scandiumnitrat, kristallisiert aus der zur Sirupskonsistenz eingedampften Lösung in kleinen, radial angeordneten Säulen. Beim vorsichtigen Erhitzen bildet sich ein glasartiges, leicht lösliches basisches Nitrat; auch bei stärkerem Erhitzen bleibt noch eine lösliche basische Masse zurück; um sie unlöslich zu machen, muß man die Zersetzung, wie beim Ytterbiumnitrat, sehr weit treiben.

Scandiumoxalat, $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, wird aus der warmen Lösung des Sulfats in feinen Kriställchen gefällt, die sich in eine andere Form umwandeln. 1 Teil löst sich in 1080 Teilen H_2SO_4 von einem Gehalte von 0,96 Proz. (das ist ungefähr eine $^1/_5$ n-Schwefelsäure).

Spektrum des Scandiums. Funkenspektrum im optischen Gebiete: Thalén[197]), Nilson[205]); im ultravioletten Teile: Exner und Haschek.[530a]) Bogenspektrum im ultravioletten Teile: Exner und Haschek: „Die Wellenlängen der Bogenspektra". Leipzig und Wien 1904 bei Franz Deuticke. (Präparat: Scandiumnitrat von Nilson.) (Vgl. Lockyer und Baxandall.[712]))

Literatur über die seltenen Erden.

Den Original-Literaturstellen ist stets der Nachweis eines Referates beigefügt und zwar bis zum Jahre 1846 aus Berzelius' Jahresberichten (Berz.), von 1847—1891 aus Liebig-Kopps Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie usw. (J.), von 1892 an aus dem Chemischen Centralblatt (CBl.).

1751.

1) Cronstedt, Sv. Vet. Akad. Handl. 1751, 227.

1784.

2) Bergmann, Sv. Vet. Akad. Handl. 1784, 121.

1788.

3) Geijer, Crells Ann. 1788, I, 229.

1794.

4) Gadolin, Sv. Vet. Akad. Handl. 1794, 137; Crells Ann. 1796, I, 313.

1797.

5) Ekeberg, Crells Ann. **2**, 63, 1799; Scher. J. **3**, 187, 1800; Sv. Vet. Akad. Handl. 1802, 68.

1801.

6) Klaproth, Scher. J. **5**, 531; Crells Ann. 1801, 307; Ann. chim. [1] **37**, 86.
7) Vauquelin, Ann. chim. [1] **36**, 143; Scher. J. **5**, 552; Crells Ann. 1801, I, 227.

1802.

8) Ekeberg, Scher. J. **9**, 597.

1803.

9) Klaproth, Gehlen **2**, 203; Beiträge **4**, 140; Ann. chim. [1] **49**, 256.
10) Vauquelin, Ann. chim. [1] **50**, 140.
11) Hisinger und Berzelius, Afhandl. i. Fys., Chem. och Min. **1**, 58; Gehlen **2**, 397; Ann. chim. [1] **50**, 245.

1804.

12) Vauquelin, Ann. chim. [1] **54**, 28; Gehlen **5**, 189; Phil. Mag. **22**, 193.

1814.

13) Berzelius und Gahn, Afhandl. i. Fys., Chem. och Min. **4**, 217; Schweigg. J. **16**, 250 u. 404.
14) Laugier, Ann. chim. [1] **89**, 306; Schweigg. J. **19**, 54.
15) Hisinger, Afhandl. i. Fys., Chem. och Min. **3**, 283; **4**, 378; Schweigg. J. **17**, 424; Ann. chim. [1] **94**, 108.

1825.

16) Berzelius, Sv. Vet. Akad. Handl. 1825, 11; Pogg. Ann. **6**, 456.
17) Berzelius, Transact. l'Acad. Roy. de Stockholm 1825; Pogg. Ann. **7**, 28 u. 145; Ann. chim. phys. [2] **2**, 60.
18) Berzelius, Pogg. Ann. **7**, 274; Ann. chim. phys. [2] **2**, 407.

1826.

19) Mosander, Sv. Vet. Akad. Handl. 1826, 299; Pogg. Ann. **11**, 406; Kastn. Arch. **10**, 470; Berz. **7**, 144.
20) Trommsdorf, N. Journ. d. Pharm. **12**, II, 47.
21) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 180.

1828.

22) Wöhler, Pogg. Ann. **13**, 577; Berz. **9**, 96.
23) Marx, Jahrb. d. Chem. u. Phys. I, 481; Berz. **9**, 179.

1829.

24) Marx, Schweigg. Journ. **52**, 481.
25) Bonsdorff, Pogg. Ann. **17**, 247.

1833.

26) Göbel, Jahrb. d. Chem. u. Phys. **7**, 78; Berz. **14**, 131.

1834.

27) Demarçay, Lieb. Ann. **11**, 245.
28) Persoz, Ann. chim. phys. [2] **58**, 202; Journ. prakt. Chem. **6**, 49.
29) Berlin, Sv. Vet. Akad. Handl. 1835, 209; Pogg. **43**, 105; Berz. **16**, 101.

1837.

30) Otto, Pogg. Ann. **40**, 404; Berz. **18**, 186.
31) Heller, Journ. prakt. Chem. **12**, 227, 238; Berz. **18**, 523.

1838.

32) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 557; Berz. **19**, 239.

1839.

33) Mosander, Pogg. Ann. **46**, 648; **47**, 207; C. r. **8**, 356; Phil. Mag. 1839, 390; Lieb. Ann. **32**, 235; Berz. **19**, 218.
34) Berzelius, Phil. Mag. **15**, 286.

1840.

35) Bolley, Lieb. Ann. **33**, 126.

1842.

36) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 84; Monatsber. Preuß. Akad. 1841, 184; Berz. **22**, 139.
37) Choubine, Bull. Akad. St. Petersburg 1842; Journ. prakt. Chem. **26**, 443; Pharm. Cbl. 1842, 791; Berz. **23**, 143.
38) Beringer, Lieb. Ann. **42**, 138; Berz. **23**, 143, 187.
39) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 482; Berz. **23**, 144.
40) Scheerer, Pogg. Ann. **56**, 482; Berz. **23**, 144.
41) Mosander (zum Teil mit Berzelius). Förhandl. vid de Skandinaviska naturforsk. Stockholm 1842, 387; Lieb. Ann. **44**, 125; Journ. prakt. Chem. **30**, 276; Phil. Mag. [3] **25**, 241; Am. Journ. Sc. [1] **43**, 404; Berz. **23**, 145, 187.

1843.

42) Berthier, Ann. chim. phys. [3] **7**; Lieb. Ann. **46**, 182.
43) H. Rose, Pogg. Ann. **54**, 101; Berz. **24**, 105.
44) Mosander, Phil. Mag. **23**, 251; J. pr. Chem. **30**, 288; Berz. **24**, 105.
45) Mosander, Phil. Mag. **28**, 251; J. pr. Chem. **30**, 276; Pogg. Ann. **56**, 503; Lieb. Ann. **48**, 220.
46) Louis-Lucien Bonaparte, J. pr. Ch. **29**, 268; C. r. **16**, 1008; Berz. **24**, 115.
47) Mosander, J. pr. Chem. **29**, 184, 197; Berz. **24**, 116.
48) Hermann, J. pr. Chem. **30**, 184; Berz. **24**, 116.
49) Hermann, J. pr. Chem. **30**, 197; Berz. **24**, 116.

1844.

50) Muspratt, Lieb. Ann. **50**, 259.

1845.

51) Hermann, Journ. pr. Chem. **34**, 182; Berz. **24**, 115.

1848.

52) Marignac, Arch. de Genève **8**, 265; Lieb. Ann. **68**, 212, 258; J. 1847/48, 397; Oeuvres compl. I, 215.

1849.

53) Marignac, Arch. de Genève **11**, 21; Lieb. Ann. **71**, 306; Ann. chim. [3] **27**, 209; J. pr. Chem. **48**, 406; Oeuvres compl. I, 226; J. 1849, 263.

54) Watts, Quat. J. Chem. Soc. **2**, 140; J. 1849, 264.

1852.

55) Schmidt, Lieb. Ann. **83**, 329; J. 1852, 727.

1853.

56) Bunsen und Kjerulf, Lieb. Ann. **86**, 286; J. 1853, 340.

57) Bunsen, Lieb. Ann. **86**, 265; Ann. chim. [3] **41**, 339; Ges. Abhandl. **2**, 214; [J. 1853, 626.

58) Marignac, Ann. chim. [3] **38**, 148; J. pr. Chem. **59**, 380; Archiv de Genève **24**, 278; Oeuvres compl. I, 311; J. 1853, 340.

1854.

59) Schabus, „Bestimmungen der Kristallgestalten in chem. Laborat. erzeugter Prod." Wien 1855, 18, 19, 103, 105; J. 1854, 326.

1855.

60) Marignac, Arch. de Genève **29**, 162; Oeuvres compl. I, 353; J. 1854, 326.

61) Marignac, Mém. Soc. phys. de Genève **14**, 201; Oeuvres compl. I, 355; J. 1855, 347.

1856.

62) Damour, C. r. **43**, 976; Journ. pr. Chem. **71**, 305; Lieb. Ann. **101**, 365.

1857.

63) Gladstone, Quat. J. Chem. Soc. **10**, 219; J. pr. Chem. **73**, 380; J. 1857, 568.

1858.

64) Bunsen (mit Vogler und Jegel), Lieb. Ann. **105**, 40, 45; J. pr. Chem. **73**, 200; Ann. chim. [3] **52**, 498; Ges. Abhandl. **2**, 221; J. 1858, 129.

65) Holzmann, J. pr. Chem. **75**, 321; J. 1858, 132.

66) Carius, J. pr. Chem. **75**, 352; J. 1858, 133, 135, Anmerk.

67) Damour u. Sainte-Claire Deville, nach einer Mitteil. v. Descloizeaux. L'Institut, 1858, 111; J. 1858, 132, 135, Anmerk.

1859.

68) Rammelsberg, Pogg. Ann. **108**, 40; Berl. Akad. Ber. 1859, 359; J. pr. Chem. **77**, 67; Ann. chim. [3] **58**, 105; J. 1859, 135.

69) Rammelsberg, Pogg. Ann. **108**, 435; J. 1859, 138.

70) Marignac, Ann. de mines [5] **15**, 221; Oeuvres compl. I, 640; J. 1859, 138.

1860.

71) Stapff, J. prakt. Chem. **79**, 257; J. 1860, 123.

72) Czudnowicz, J. prakt. Chem. **80**, 16; J. 1860, 124.

73) Mayer, Procter's J. of Pharm. **32**, 1; Vierteljahrschr. pr. Pharm. **9**, 401; Ch. N. **2**, 27; J. 1860, 127.

74) Czudnowicz, J. pr. Chem. **80**, 31; J. 1860, 127.

75) Hermann, Bull. Soc. Nat. Mouse, **33**, II, 194.

76) Berlin, Förhandl. Scand. Naturf. **8**. Möde, Kjöbenhavn 1860, 448.

1861.

77) Nordenskiöld, Pogg. Ann. **114**, 612; J. pr. Chem. **85**, 431; J. 1861, 184.

78) Lange, J. pr. Chem. **82**, 129; J. 1861, 184.

79) Holzmann, J. pr. Chem. **84**, 76; J. 1861, 187.

80) Czudnowicz, J. pr. Chem. **82**, 277; J. 1861, 189.

81) Hermann, J. pr. Chem. **82**, 385; J. 1861, 191.

82) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1861, 891; Pogg. Ann. **115**, 379; J. pr. Chem. **85**, 79; J. 1861, 198.
83) Erdmann, J. pr. Chem. **85**, 395.
84) Kirchhoff, Abhandl. Berl. Akad. 1861, 63.

1862.

85) Holzmann, Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 668; J. 1862, 135.

1864.

86) Hermann, J. pr. Chem. **92**, 113; J. 1864, 193.
87) Popp, Lieb. Ann. **131**, 359; J. 1864, 195, 702.
88) Delafontaine, Arch. de Genève **21**, 97; Lieb. Ann. **134**, 99; J. pr. Chem. **94**, 277; J. 1864, 196.
89) Popp, Lieb. Ann. **131**, 197; J. 1864, 199.
90) Berlin, Inaug.-Diss. Göttingen, 1864.
91) W. Gibbs, Sill. Am. J. [2] **37**, 354; Ch. N. **10**, 195, 208; Zeitschr. f. Chem. 1865, 15; J. pr. Chem. **94**, 124; J. 1864, 702.
92) Damour und Sainte-Claire Deville, C. r. **59**, 270; Bull. soc. chim. [2] **2**, 339; J. 1864, 703.

1865.

93) Delafontaine, Arch. de Genève **22**, 38; Ch. N. **11**, 253; J. 1865, 176.
94) Delafontaine, Arch. de Genève **22**, 30; Lieb. Ann. **135**, 188.
95) Bahr, Lieb. Ann. **135**, 376; Zeitschr. Chem. 1865, 640; J. 1865, 181.
96) Winkler, J. pr. Chem. **95**, 410; Zeitschr. Chem. 1865, 696; Zeitschr. anal. Chem, **4**. 417; J. 1865, 708.

1866.

97) Ullik, Ber. Akad. Wien. **52**, II, 115.
98) Bahr und Bunsen, Lieb. Ann. **137**, 1; Zeitschr. anal. Chem. **5**, 104, 333; Ges. Abhandl. **3**, 321; J. 1866, 179.
99) Delafontaine, Arch. de Genève **25**, 105; Bull. soc. chim. [2] **5**, 166; Zeitschr. f. Chem. 1866, 230; J. 1866, 184.
100) Bunsen, Pogg. Ann. **128**, 100; Ges. Abhandl. **3**, 346; J. 1866, 186.

1867.

101) Wöhler, Nachr. d. k. Soz. d. Wiss. Göttingen 1867, Nr. 22; Lieb. Ann. **144**, 251; J. 1867, 197.
102) Pattison und Clark, Ch. N. **16**, 259; Zeitschr. f. Chem. 1868, 191; J. 1867, 844.

1868.

103) Wolf (nach d. Tode des Autors d. Genth publiziert), Sill. Am. J. [2] **45**, 53; Zeitschr. f. Chem. 1868, 671; J. 1868, 200.
104) Zschiesche, J. pr. Chem. **104**, 174; J. 1868, 202.

1869.

105) Zschiesche, J. pr. Chem. **107**, 65; J. 1869, 256.

1870.

106) Erk, Jena. Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 299; J. 1870, 319.
107) Wing, Sill. Am. J. [2] **46**, 356; Ber. 1870, 309; J. 1870, 325.
108) Sonnenschein, Ber. 1870, 631; Bull. soc. chim. [2] **14**, 201; J. 1870, 327.
109) Huggins, Proc. Roy. Soc. **18**, 546; Phil. Mag. [4] **40**, 302.
110) Sonnenschein, Z. analyt. Ch. **9**, 494.

1871.

111) Mendelejeff, N. Petersb. Akad. Bull. **16**, 45; Pogg. Ann. **144**, 609; J. 1871, 293.

1872.

112) Horner, Ch. N. **26**, 109, 285; Church ibid. 130; J. 1872, 241.
113) Djurberg, Upsala Läkareſören Förh. **6**, 691; N. Jahrb. Pharm. **36**, 337.

1873.

114) Stolba, Ber. böhm. Ges. d. Wiss. Nov. 1873; J. 1873, 260.
115) Rammelsberg, Ber. 1873, 84; J. 1873, 261.
116) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **76**, 1080.
117) Mendelejeff, Journ. Russ. Chem. Ges. 1873; Lieb. Ann. 168, 45; Ber. 1873, 558; J. 1873, 262.
118) Marignac, Arch. de Genève **46**, 193; Ann. chim. [4] **30**, 67; Oeuvres compl. II, 556; J. 1873, 263.
119) Horner, Ch. N. **28**, 282; J. 1873, 263.
120) Cleve und Höglund, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. 1873, 1, III, Nr. 8; Bull. soc. chim. [2] **18**, 193, 289; Ber. 1873, 1467; J. 1873, 263.
121) Thalén, Sv. Vet. Akad. Handl. **12**, No. 4; Bull. soc. chim. [2] **22**, 350; [J. 1874, 152.

1874.

122) Jolin, Bull. soc. chim. [2] **21**, 533; J. 1874, 255.
123) Kruis, Dingl. pol. J. **212**, 347; J. 1874, 1217.
124) Frerichs, Ber. 1874, 798; J. 1874, 256.
125) Cleve, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 7; Bull. soc. chim. [2] **21**, 196; [J. 1874, 257.
126) Cleve, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 8; Bull. soc. chim. [2] **21**, 246; J. 1874, 259.
127) Thomson, Ber. **7**, 31, 1874; Thermochemische Untersuchungen I, 1882, 372.
128) Cleve, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 12; Bull. soc. chim. [2] **21**, 344; J. 1874, 260.
129) Delafontaine, Arch. de Genève **51**, 45; J. 1874, 261.
130) Delafontaine, Arch. de Genève **51**, 48; J. 1874, 263.
131) Topsoë, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. 1874 [2] No. 5, 9, 10, 32, 33; Bull. soc chim. **22**, 353; Ber. **8**, 129.

1875.

132) Bunsen, Pogg. Ann. **155**, 230, 366; Ges. Abhandl. **3**, 378; J. 1875, 128.
133) Hillebrand und Norton, Pogg. Ann. **155**, 631 u. **156**, 466; J. 1875, 202.
134) Phillips, Ch. N. **31**, 268, 280; **32**, 176; J. 1875, 204.
135) Bührig, J. pr. Chem. [2] **12**, 209; J. 1875, 204.
136) Bührig, J. pr. Chem. [2] **12**, 231; J. 1875, 948.
137) Nilson, Researches on the salts of selenious acid. Nova acta Soc. Upsal. **1875** [3] 9. No. 7, 1; Bull. soc. chim. **23**, 260, 353, 494; Ber. 1875, 655; J. 1875, 163.

1876.

138) Hillebrand, Pogg. Ann. **158**, 71; J. 1876, 74.
139) Rammelsberg, Ber. 1876, 1580; J. 1876, 240.
140) Nilson, Ber. **1876**, 1056, 1142; Nov. Act. Soc. Upsal. [3] No. 15, 1, 1877; Oefv. Sv. Vet. Akad. Förh. **33**, No. 7, 3 u. 23, 1876; J. 1876, 292.
141) Nilson, Ber. 1876, 1722; J. 1876, 295.
142) Pettersson, Nov. Act. Soc. Upsal [3] **9**, No. 4, 1875; Ber. 1874, 477; 1876, 1559 u. 1676; J. 1874, 11; 1876, 18.
143) Wyrouboff, Ann. chim. [5] **8**, 444; J. 1876, 311.
144) Frey, Lieb. Ann. **183**, 367.
145) Alèn, Oefs. Sv. Vet. Akad. Förh. **33**, No. 8, 9; Bull. soc. chim. [2] **27**, 365.
146) Lippich, Ber. Akad. Wien 1876, 93.
147) Pettersson, Nova Acta, Soc. Sci. Ups. [3] **10**, 2.

1877.

148) Delafontaine, Arch. de Genève **59**, 176; J. 1877, 251.
149) Vincent, Bull. soc. chim. [2] **27**, 194.

1878.

150) Cossa, Ber. 1878, 1837; C. r. **87**, 377; J. 1878, 245.
151) Greenish, Pharm. J. Trans. [3] **7**, 909; J. 1878, 245.
152) Frerichs und Smith, Lieb. Ann. **191**, 331; J. 1878, 245.
153) Cleve, Ber. 1878, 910; Bull. soc. chim. [2] **29**, 492; J. 1878, 250.
154) Frerichs, Ber. 1878, 1151; J. 1878, 251.

155) Delafontaine, Arch. de Genève **61**, 273; Ann. chim. [5] **14**, 238; J. 1878, 255.
156) Delafontaine, C. r. **87**, 559; Ch. N. **38**, 202; J. 1878, 257.
157) Brown, Ch. N. **38**, 269; J. 1878, 258.
158) Delafontaine, C. r. **87**, 632; Ch. N. **38**, 223.
159) Delafontaine, C. r. **87**, 634; J. 1878, 259.
160) Marignac, Arch. de Genève **61**, 283; Ann. chim. [5] **14**, 247; Oeuvres compl. II, 669; J. 1878, 260. [J. 1878, 260.
161) Marignac, Arch. de Genève **64**, 87; C. r. **87**, 578; Oeuvres compl. II, 683;
162) Soret, Arch. de Genève **63**, 90; C. r. **86**, 1062; J. 1878, 182.
163) Delafontaine, C. r. **87**, 933; J. 1878, 261.
164) Smith, C. r. **87**, 146; J. 1878, 262.
165) Smith, C. r. **87**, 148; Phil. Mag. [5] **6**, 238; J. 1878, 262. [J. 1878, 262.
166) Marignac, C. r. **87**, 281; Arch. de Genève **63**, 172; Oeuvres compl. II, 679;
167) Delafontaine, C. r. **87**, 600; J. 1878, 262.
168) Smith, C. r. **87**, 831; J. 1878, 262.
169) Gerland, Ch. N. **38**, 136; J. 1878, 262.
170) Stolba, Ber. böhm. Ges. d. Wiss. 1878; J. 1878, 1059.

1879.

171) Kopp, Ber. 1879, 868; J. 1879, 15.
172) Soret, C. r. **88**, 422; J. 1879, 164.
173) Soret, C. r. **88**, 1077; J. 1879, 149.
174) Smith und Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, 1167; J. 1879, 164.
175) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, 322; J. 1879, 165, 244.
176) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, 323; J. 1879, 165.
177) Cossa, Gazz. chim. ital. **9**, 118; Ber. 1879, 683; Zeitschr. Krist. **3**, 447; J. 1879, 241.
178) Humpidge und Burney, J. Chem. Soc. **35**, 111; J. 1879, 242.
179) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, 1342; J. 1879, 242.
180) Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1879, No. 3; Ber. 1879, 551; C. r. **88**, 642; J. 1879, 242.
181) Nilson, Ber. 1879, 554; C. r. **88**, 645; J. 1879, 243.
182) Cleve, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1879; C. r. **89**, 419; Bull. soc. chim. [2] **31**, 486; J. 1879, 244.
183) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **89**, 212; J. 1879, 244.
184) Cleve, C. r. **89**, 478; Ch. N. **40**, 125; J. 1879, 244.
185) Smith, C. r. **89**, 480; Ch. N. **40**, 126; J. 1879, 246.
186) Soret, C. r. **89**, 521; Ch. N. **40**, 147; J. 1879, 246.
187) Cleve, C. r. **89**, 708; Ch. N. **40**, 224; J. 1879, 146.
188) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **89**, 516; Ch. N. **40**, 146; J. 1879, 246.
189) Stolba, Ber. böhm. Ges. Wiss. 1879, 11; J. 1879, 1044.
190) Bührig, Dingl. pol. J. **231**, 77.
191) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, 1167.
192) Hermann, Journ. pr. Chem. [2] **19**, 172.
193) Sella, Accad. Linc. Atti **3**, 26; Z. f. Krist. **3**, 631.

1880.

194) Soret, C. r. **91**, 378; J. 1880, 209.
195) Thalén, C. r. **91**, 326; J. 1880, 210.
196) Thalén, C. r. **91**, 376; J. 1880, 211.
197) Thalén, C. r. **91**, 45; J. 1880, 212.
198) Cossa, Gazz. chim. ital. **10**, 465; J. 1880, 293.
199) Cossa, Gazz. chim. ital. **10**, 467; J. 1880, 293.
200) Cossa und Zecchini, Gazz. chim. ital. **10**, 225; Ber. 1880, 1861; J. 1880, 294.
201) Marignac, Arch. de Genève [3] 413; C. r. **90**, 899; Ann. chim. phys. [5] **20**, 535; Oeuvres compl. II, 692; J. 1880, 294.
202) Delafontaine, C. r. **90**, 221; J. 1880, 296.
203) Delafontaine, Arch. de Genève [3] **3**, 246; J. 1880, 297.
204) Delafontaine, Arch. de Genève [3] **3**, 250; J. 1880, 298.

205) Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1880, Nr. 6; Ber. 1880, 1430 u. 1439; C. r. **91**, 56 u. 118; J. 1880, 299.
206) Cleve, C. r. **91**, 328; J. 1880, 304.
207) Cleve, C. r. **91**, 381; J. 1880, 304.
208) Stolba, Ch. N. **41**, 31; J. 1880, 1178.
209) Soret, Arch. de Genève [3] **4**, 261; J. 1880, 214.
210) Nilson und Pettersson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **37**, No. 1; Ber. 1880, 1459; C. r. **91**, 232; J. 1880, 237.
211) Alén, Oefvers. Sv. Vet. Akad. Förh. **37**, No. 21.
212) Alén, Oefvers. Sv. Vel. Akad. Förh. **37**, No. 8.
213) Smith, Ber. **13**, 751, 1880.

1881.

214) Mendelejeff, Journ. russ. chem. Ges. **13**, 517, 1881; Ber. 1881, 2821; J. 1881, 8.
215) Crookes, Proc. Roy. Soc. **32**, 256; Ch. N. **43**, 237; C. r. **92**, 1281; Ann. chim. phys. [5] **23**, 555; J. 1881, 130.
216) Brauner u. Watts, Ber. 1881, 48; Phil. Mag. **11**, 60; J. 1881, 35.
217) Löw, Ber. 1881, 1144 u. 2441; J. 1881, 173, 174.
218) Brauner, Ber. 1881, 1944; J. 1881, 173.
219) Brauner, Bericht über die Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte in Salzburg 1881, Chem. Z. 1881, 791; J. 1881, 220.
220) Delafontaine, C. r. **93**, 63; Ch. N. **44**, 67; J. 1881, 220.

1882.

221) Cleve, C. r. **95**, 1225; J. 1882, 15.
222) Roscoe und Schuster, J. Chem. Soc. **41**, 283; J. 1882, 178.
223) Hartley, J. Chem. Soc. **41**, 202; J. 1882, 281.
224) Brauner, Ber. Akad. Wien (2. Abt.) **84**, 1165; Monatsh. **3**, 1; Ber. 1882, 109, 115; J. Chem. Soc. **41**, 68; J. 1882, 282. [Soc. **43**, 278; J. 1882, 285.
225) Brauner, Ber. Akad. Wien (2. Abt.) **86**, 168; Monatsh. **3**, 486; Journ. Chem.
226) Cleve, C. r. **94**, 1528; Ch. N. **45**, 273; J. 1882, 286.
227) Cleve, C. r. **95**, 33; Ch. N. **46**, 43; J. 1882, 287.
228) Roscoe, Ber. 1882, 1274; J. Chem. Soc. **41**, 277; J. 1882, 287.
229) Mendelejeff, Bull. soc. chim. [2] **38**, 139; J. 1882, 287.
230) Stolba, Chem. Centralbl. 1882, 826; J. 1882, 1286.

1883.

231) Cleve, Bull. soc. chim. [2] **39**, 151; J. 1883, 36.
232) Cleve, Bull. soc. chim. [2] **39**, 287; J. 1883, 37.
233) Cleve, Bull. soc. chim. [2] **39**, 287; J. 1883, 37. [244.
234) Thalén, Öfv. Sv. Vet. Förh. **40**, No. 7; Wied. Ann., Beibl. **7**, 893; J. 1883,
235) Thalén, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **38**, No. 6; Ber. 1883, 776; J. 1883, 244.
236) Crookes, Trans. Roy. Soc. **174**, III, 891; Ch. N. **47**, 261; **49**, 159, 169, 181, 194, 205; Proc. Roy. Soc. **35**, 262; J. 1883, 248.
237) Debray, C. r. **96**, 828; Ch. N. **47**, 199; J. 1883, 353.
238) Brauner, J. Chem. Soc. **43**, 278; J. 1883, 354. [J. 1883, 357.
239) Auer v. Welsbach, Monatsh. **4**, 630; Wien. Akad. Ber. (2. Abt.) **88**, 332;
240) Roscoe, Monit. scientif. [3] **13**, 246; J. 1883, 361.
241) Cleve, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **40**, No. 7; C. r. **97**, 94; Ch. N. **48**, 39, 74; J. Chem. Soc. **43**, 362; J. 1883, 361.
242) Smith, Am. Chem. J. **5**, 44, 73; Ch. N. **48**, 13, 29; J. 1883, 1561.
243) Stolba, Chem. CBl. 1883, 312; J. 1883, 1563.
244) Becquerel, C. r. **96**, 1215; Ann. chim. phys. [5] **30**, 5.
245) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **97**, 1463.

1884.

246) Robinson, Roy. Soc. Proc. **37**, 150; Ch. N. **50**, 251; J. 1884, 49.
247) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Ch. **5**, 1; Wien. Akad. Ber. (II. Abt.) **88**, 1237; J. 1884, 391.

248) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Ch. **5**, 508; Wien. Akad. Ber. (II. Abt.) **90**, 337; J. 1884, 392.
249) Cossa, C. r. **98**, 990; J. pr. Ch. [2] **29**, 383; J. 1884, 395.
250) Högbom, Oefv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1884, No. 5; Bull. soc. chim. [2] **42**, 2; J. 1884, 396. [1884, 1551.
251) Haushofer, Sitzungsber. d. bayr. Akad., XIII, 436; Ber. Ref. 1884, 182; J.
252) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **99**, 525; J. 1884, 1594.

1885.

253) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100**, 607; J. 1885, 318. [331.
254) Crookes, C. r. **100**, 1380; Roy. Soc. Proc. **38**, 414; Ch. N. **51**, 301; J. 1885,
255) Crookes, C. r. **100**, 1495; J. 1885, 332.
256) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100**, 1437; **101**, 552, 588; Ch. N. **52**, 4, 290, 299; J. 1885, 322.
257) Lommel, Wiedem. Ann. [2] **24**, 288; J. 1885, 333.
258) Brauner, Ber. Akad. Wien **92** (II. Abt.) 814; Monatsh. f. Ch. **6**, 785; J. Chem. Soc. **47**, 879; J. 1885, 32, 477.
259) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Ch. **6**, 477; Wien. Akad. Ber. 1885 (II. Abt.), 317; J. 1885, 477.
260) Cleve, Ch. N. **52**, 227, 255, 264, 278, 291; Bull. soc. chim. [2] **43**, 359. New researches on the compounds of didymium pres. to the Roy. Soc. Sc. of Upsala 20. März 1885; J. 1885, 480.
261) Cleve, Ch. N. **51**, 145; Bull. soc. chim. [2] **43**, 162; Contributions to the knowledge of Samarium, pres. to the Roy. Soc. of Sc. of Upsala 13. Febr. 1885; J. 1875, 485.
262) Cleve, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1885, No. 1, 3; Bull. soc. chim. [2] **43**, 53; J. 1885, 491.
263) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100**, 605; Ch. N. **51**, 148; J. 1885, 493.
264) Didier, C. r. **100**, 1461; **101**, 882; J. 1885, 494.
265) Smith, Ch. N. **51**, 289; J. 1885, 1931.
266) Schuster und Bailey, Report. Brit. Assoc. **1885**, 400.
267) Piccini, Accad. Linc. Atti 1885, 82; Ber. **18**, 255.

1886.

268) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 395, 483; J. 1886, 47.
269) Nordenskjöld, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1887, No. 7; C. r. **103**, 795; Ch. N. **54**, 241; J. 1886, 57.
270) Becquerel, C. r. **102**, 1352; Ch. N. **54**, 19; J. 1886, 305.
271) Crookes, Roy. Soc. Proc. **40**, 77; Ch. N. **53**, 75; C. r. **102**, 506; J. 1886, 307.
272) Crookes, Roy. Soc. Proc. **40**, 236; Ch. N. **53**, 133; C. r. **102**, 646; J. 1886, 307.
273) Crookes, Roy. Soc. Proc. **40**, 502; Ch. N. **54**, 13; J. 1886, 308.
274) Crookes, Ch. N. **54**, 27; J. 1886, 308.
275) Crookes, Ch. N. **54**, 39; J. 1886, 308.
276) Crookes, Ch. N. **54**, 28, 40, 54, 63, 76; J. 1886, 308.
277) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 153; Ch. N. **53**, 63; J. 1886, 308.
278) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 899; **103**, 113; Ch. N. **53**, 217; J. 1886, 308.
279) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 1536; Ch. N. **54**, 15; J. 1886, 308.
280) Demarçay, C. r. **102**, 1551; J. 1886, 311.
281) Humpidge, Ch. N. **53**, 154; J. 1886, 311.
282) Hartley, Ch. N. **53**, 179; J. 1886, 311.
283) Didier, C. r. **102**, 823; J. 1886, 400.
284) Cossa, C. r. **102**, 1315; J. 1886, 401.
285) La Valle, Atti Accad. Linc. 1886, 320; Gazz. chim. **16**, 334; Ber. 1886, Ref. 536; J. 1886, 402, vgl. auch Radominski, Bull. soc. chim. [2] **23**, 194.
286) Morton, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1885, 189; Z. Krist. **12**, 517; J. 1886, 402.
287) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 398; J. 1886, 402.
288) Robinson, Ch. N. **54**, 229; J. 1886, 402.
289) Cleve, Ch. N. **53**, 30, 45, 67, 80, 91, 100; J. 1886, 403.

290) Crookes, C. r. **102**, 1464; J. 1886, 403.
291) Crookes, Ch. N. **54**, 39, 155; J. 1886, 403.
292) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **103**, 627; J. 1886, 404.
293) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 1003, 1005; Ch. N. **53**, 265; J. 1886, 404.
294) Marignac, C. r. **102**; J. 1886, 406.
295) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 647; J. 1886, 406.
296) Linnemann, Monatsh. f. Ch. **7**, 121; J. 1886, 406.
297) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, 1436; J. 1886, 407.
298) Strohecker, J. pr. Ch. [2] **33**, 132; vgl. ibid. **33**, 260; Ber. 1886, 1099; J. 1886, 407.
299) Blomstrand, J. pr. Ch. [2[**33**, 483; J. 1886, 407.
300) Johnson, Ch. N. **54**, 88; J. 1886, 407.
301) Pringle, Ch. N. **54**, 167; J. 1886, 407.
302) Becquerel, C. r. **103**, 198.

1887.

303) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1887, 549; J. 1887, 54.
304) Becquerel, C. r. **104**, 165, 169, 777; J. 1887, 352.
305) Thompson, Ch. N. **55**, 227; J. 1887, 353.
306) Demarçay, C. r. **104**, 580; J. 1887, 353.
307) Demarçay, C. r. **105**, 276; J. 1887, 353.
308) Crookes, Chem. N. **55**, 83, 95; J. 1887, 5.
309) Crookes, Roy. Soc. Proc. **42**, 111; Ch. N. **55**, 107, 119, 131; J. 1887, 355.
310) Crookes, Ch. N. **56**, 62, 81; J. 1887, 358.
311) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **105**, 258, 301, 343, 784; J. 1887, 358.
312) Crookes, Ch. N. **56**, 59, 72; J. 1887, 359.
313) Marignac, Arch. de Genève 1887, 373; Oeuvres compl. II, 811.
314) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **105**, 347; J. 1887, 359.
315) Strohecker, Arch. Pharm. [3] **25**, 775; J. 1887, 474.
316) Krüß u. Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. Nr. 6, 1887; Ber. 1887, 2134; [J. 1887, 474.
317) Bailey, Ber. 1887, 2769; J. 1887, 474.
318) Krüß u. Nilson, Ber. 1887, 3067; J. 1887, 475.
319) Bailey, Ber. 1887, 3325; J. 1887, 475.
320) Krüß u. Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. Nr. 5, 1887; Ber. 1887, 1676; [J. 1887, 573.
321) Loth. Meyer, Ber. 1887, 681; J. 1887, 379.

1888.

322) Brauner, Journ. Chem. Soc. **53**, 257; J. 1888, 157.
323) Krüß u. Nilson, Ber. 1888, 585; J. 1888, 563.
324) Bailey, Ber. 1888, 1520; J. 1887, 563.
325) Krüß u. Nilson, Ber. 1888, 2019; J. 1888, 563.
326) Kiesewetter u. Krüß, Ber. 1888, 2310; J. 1888, 563.
327) Ouvrard, C. r. **107**, 37; J. 1888, 567.
328) Duboin, C. r. **107**, 99; J. 1888, 568.
329) Duboin, C. r. **107**, 243; J. 1888, 569.
330) Duboin, C. r. **107**, 622; J. 1888, 570.
331) Carnelley u. Walker, J. Chem. Soc. **53**, 59; J. 1888, 458.
332) Williams, Ch. N. **58**, 199; J. 1888, 1177.
333) Becquerel, Ann. chim. phys. [6] **14**, 170.

1889.

334) Crookes, Journ. Chem. Soc. **55**, 255; Ch. N. **60**, 27, 39, 51, 63; J. 1889, 315, 2393.
335) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **2**, 745; J. 1889, 464.
336) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **108**, 165; J. 1889, 465.
337) Johnsson, Ber. 1889, 976; J. 1889, 415.

1890.

338) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **111**, 409; J. 1890, 95.
339) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **111**, 472; J. 1890, 400.

340) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **110**, 24, 67; J. 1890, 402.
341) Winkler, Ber. 1890, 44, 120, 772, 2642; J. 1890, 417.
342) Bettendorf, Lieb. Ann. **256**, 159; J. 1890, 549 (I. Abhandl.).
343) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. [3] **3**, 53; J. 1890, 553.
344) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **111**, 474.
345) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **111**, 394; J. 1890, 553.

1891.

346) Vernon, Phil. Mag. [5] **31**, 108; J. 1891, 93.
347) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **59**, 589; Ch. N. **63**, 304; J. 1891, 338.
348) Haitinger, Monatsh. f. Ch. **12**, 362; Wien. Akad. Ber. (Abt. IIa) **100**, 914; J. 1891, 347.
349) Wyrouboff, Bull. soc. Min.; J. 1891, 492.
350) Brauner, Ber. **24**, 1328; Journ. Chem. Soc. **60**, 881; J. 1891, 84.
351) Winkler, Ber. **24**, 873; J. 1891, 494.
352) Krüß, Lieb. Ann. **265**, 1; J. 1891, 505. [II., 792.
353) Thompson, Brit. Assoc. Cardiff-Meeting 1891; Ch. N. **64**, 167; CBl. 1891,
354) Bettendorf, Lieb. Ann. **263**, 164; J. 1891, 502, II. Abh.

1892.

355) Schottländer, Ber. **25**, 378; CBl. 1892, I, 521, I. Abh.
356) Schottländer, Ber. **25**, 569; CBl. 1892, I, 661, II. Abh.
357) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **114**, 575; CBl. 1892, I, 662.
358) Bettendorf, Lieb. Ann. **270**, 376; CBl. 1882, II, 393, III. Abh.
359) Forsling, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **18**, I, Nr. 4.

1893.

360) Forsling, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **18**, I, Nr. 10.
361) Nordenskiöld, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **17**, Afd. II, Nr. 1; J. pr. Ch. [2] **47**, 1; CBl. 1893, I, 338.
362) Krüß, Z. anorg. Chem. **3**, 44; CBl. 1893, I, 381.
363) Krüß, Z. anorg. Chem. **3**, 60; CBl. 1893, I, 382.
364) Hofmann u. Krüß, Z. anorg. Chem. **3**, 89; CBl. 1893, I, 462.
364a) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **117**, 199.
365) Krüß u. Loose, Z. anorg. Chem. **3**, 92; CBl. 1893, I, 462.
366) Krüß, Z. anorg. Chem. **3**, 108; CBl. 1893, I, 462.
367) Aug. u. L. Lumière, C. r. **116**, 574; CBl. 1893, I, 716.
368) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **116**, 611; CBl. 1893, I, 771.
369) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **116**, 674; CBl. 1893, I, 817.
370) Krüß, Z. anorg. Chem. **3**, 353; CBl. 1893, I, 925.
371) Hofmann u. Krüß, Z. anorg. Chem. **3**, 407; CBl. 1893, II, 14.
372) Hofmann u. Krüß, Z. anorg. Chem. **4**, 27; CBl. 1893, II, 14.
373) Pettersson, Z. anorg. Chem. **4**, 1; CBl. 1893, II, 14.
374) Demarçay, C. r. **117**, 154; CBl. 1893, II, 355.
375) Krüß u. Loose, Z. anorg. Chem. **4**, 161; CBl. 1893, II, 355.
376) Gibbs, Am. Chem. Journ. **15**, 546; CBl. 1894, I, 180.
377) Rowland, Astronomy and Astrophysics **12**, 321.

1894.

378) Bricout, C. r. **118**, 145; CBl. 1894, I, 408. [II, 516.
379) Rowland, John Hopkins Univ. Circul. Mai 1894; Ch. N. **70**, 68; CBl. 1894,
380) Dennis u. Magee, J. Am. Chem. Soc. **16**, 649; Z. anorg. Chem. **7**, 250; CBl. 1894, II, 773. [anorg. Chem. **6**, 78 (Ref.).
381) Gibbs, Proc. Am. Akad. of Arts and Sc. **28**, 260; Am. Chem. J. **15**, 546; Z.
382) Crookes, Ch. N. **70**, 81; CBl. 1894, II, 668.
383) Bokorny, Chem. Ztg. **18**, 1739; CBl. 1894, II, 999.

1895.

384) Jones, Am. Chem. Journ. **17**, 154; CBl. 1895, I, 771.
385) Schützenberger, C. r. **120**, 663; CBl. 1895, II, 871.

386) Schützenberger, C. r. **120**, 962; CBl. 1895, II, 14.
387) Schützenberger, C. r. **120**, 1143; CBl. 1895, II, 152.
388) Brauner, Ch. N. **71**, 283; CBl. 1895, II, 284.
389) Brauner, Akad. des Sc. de l'emper. François Joseph. I. Prague. Bull. internat. Classe des sciences mathém. et. nat. 1895.
390) Wiedemann u. Schmidt, Z. phys. Chem. **18**, 529.
391) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **121**, 709; CBl. 1896, I, 15.
392) Hitchcock, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 520; CBl. 1895, II, 284.
393) Pettersson, Svensk Kem. Tidsskr. **6**, 176; Ber. **28**, 2419; CBl. 1895, II, 960.
394) Retgers, Z. physik. Chem. **16**, 651.
395) Waage, Chem. Z. **19**, 1072. Sitzungsber. Ref.
396) Cleve, Journ. Chem. Soc. **67**, 468.
397) Gibbs, Am. Chem. Journ. **17**, 167.

1896.

398) Jones u. Allen, Am. Chem. Journ. **18**, 321; CBl. 1896, I, 1154.
399) Moissan, C. r. **122**, 357; CBl. 1896, I, 686.
400) Moissan u. Etard, C. r. **122**, 573; CBl. 1896, I, 834.
401) Urbain, Bull. soc. chim. [3] **15**, 338, 347; CBl. 1896, I, 887.
402) Demarçay, C. r. **122**, 728; CBl. 1896, I, 1052.
403) Phipson, Ch. N. **73**, 145; CBl. 1896, I, 1052.
404) Witt, Chem. Ind. **19**, 156; Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 580.
405) Schützenberger u. Boudouard, C. r. **122**, 697; CBl. 1896, I, 1141.
406) Larssen, Z. anorg. Chem. **12**, 188; CBl. 1896, II, 234.
407) Dennis, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 947; CBl. 1897, I, 128.
408) Wyrouboff, Bull. soc. de Mineral. **19**, 219; CBl. 1898, II, 90.
409) Eakle, Z. Kristallogr. **26**, 636; CBl. 1896, II, 650.
410) Delafontaine, Ch. N. **73**, 284; CBl. 1896, II, 339.
411) Moissan, C. r. **123**, 148; CBl. 1896, II, 350.
412) Droßbach, Ber. **29**, 2452; CBl. 1896, II, 1085.
413) Schützenberger u. Boudouard, C. r. **123**, 782; CBl. 1897, I, 17.
414) Pettersson, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **21**, Afd. II, No. 1, 1; Z. physik. Chem. **19**, 169; J. 1896, 538.
415) Piccini, Z. anorg. Chem. **12**, 169.
416) Moissan, Ann. chim. phys. [7] **9**, 302.
417) Wyrouboff, Ch. N. **74**, 31.

1897.

418) Schützenberger u. Boudouard, C. r. **124**, 481; CBl. 1897, I, 795.
419) Urbain u. Budischovsky, C. r. **124**, 618; CBl. 1897, I, 795.
420) Delafontaine, Ch. N. **75**, 229; CBl. 1897, II, 98.
421) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **124**, 1230; CBl. 1897, II, 98.
422) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **124**, 1300; Bull. soc. chim. [3] **17**, 679; CBl. 1897, II, 176.
423) Moissan, C. r. **124**, 1233; CBl. 1897, II, 99.
424) Dennis u. Chamot, Journ. Am. Chem. Soc. **19**, 799; CBl. 1897, II, 1133.
425) v. Knorre, Z. angew. Chem. 1897, 685; CBl. 1897, II, 1158.
426) Boudouard, C. r. **125**, 772; CBl. 1898, I, 17.
427) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **125**, 950; CBl. 1898, I, 235.
428) Boudouard, C. r. **125**, 1096; CBl. 1898, I, 235.
429) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **125**, 1180; CBl. 1898, I, 311.
430) Dimmer, Wien. Akad. Ber. **106**, (II), 1087.
431) Urbain, Bull. soc. chim. [3] **17**, 98.
432) v. Knorre, Z. angew. Chem. 1897, 717; CBl. 1898, I, 142.
433) Droßbach, Centralbl. f. Bakteriol. **21**, I, 57.
434) Lohse, Ber. Akad. Berlin 1897, 179.
435) Matschak, Mitteil. k. k. technolog. Gewerbe-Mus. Wien. N. F. **7**, 232.

1898.

436) Job, C. r. **126**, 246; CBl. 1898, I, 496.
437) Urbain, C. r. **126**, 835; CBl. 1898, I, 879.

438) Schützenberger u. Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **19**, 227, 236.
439) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/1898, Nr. 191, 69; CBl. 1898, I, 919.
440) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/1898, Nr. 191, 71; CBl. 1898, I, 919.
441) Boudouard, C. r. **126**, 900; CBl. 1898, I, 983.
442) Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **19**, 382; CBl. 1898, I, 1265.
443) Demarçay, C. r. **126**, 1039; CBl. 1898, I, 1016.
444) Urbain, Bull. soc. chim. [3] **19**, 376; CBl. 1898, I, 1265.
445) Urbain, Bull. soc. chim. [3] **19**, 381; CBl. 1898, I, 1265.
446) Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **19**, 382; CBl. 1898, I, 1265.
447) Muthmann u. Rölig, Z. anorg. Chem. **16**, 450; CBl. 1898, I, 1265.
448) Kölle, Inaug.-Diss., Zürich, 1898.
449) Brauner, Journ. Chem. Soc. **73**, 951; CBl. 1899, I, 822.
450) Wyrouboff u. Verneuil, Bull. soc. chim. [3] **19**, 219; CBl. 1898, I, 905.
451) Jones, Am. Chem. Journ. **20**, 345; CBl. 1898, II, 172.
452) Boudouard, C. r. **126**, 1648; CBl. 1898, II, 263.
453) Urbain, C. r. **127**, 107; CBl. 1898, II, 408.
454) Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **19**, 603; CBl. 1898, II, 470.
455) Muthmann u. Rölig, Ber. **31**, 1718; CBl. 1898, II, 408.
456) Bodman, Ber. **31**, 1237; CBl. 1898, II, 90.
457) Muthmann, Ber. **31**, 1829; CBl. 1898, II, 531.
458) v. Schéele, Z. anorg. Chem. **17**, 310; CBl. 1898, II, 531.
459) v. Schéele, Z. anorg. Chem. **18**, 352; CBl. 1899, I, 168.
460) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **127**, 863; CBl. 1899, I, 14.
461) Koppel, Z. anorg. Ch. **18**, 305; CBl. 1899, I, 167.
462) Forsling, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **23**, Afd. I, Nr. 5, 1.
463) Jones u. Reese, Am. Chem. Journ. **20**, 606.

1899.

464) Job, C. r. **128**, 178; CBl. 1899, I, 471.
465) Jones, Z. anorg. Ch. **19**, 339; CBl. 1899, I, 517.
466) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **128**, 501; CBl. 1899, I, 726.
467) Wyrouboff u. Verneuil, Bull. soc. chim. [3] **21**, 118; CBl. 1899, I, 726.
468) v. Schéele, Ber. **32**, 409; CBl. 1899, I, 771.
469) Job, C. r. **128**, 101; CBl. 1899, I, 453.
470) Job, C. r. **128**, 1098; CBl. 1899, I, 1234.
471) Mengel, Z. anorg. Chem. **19**, 67; CBl. I, 377.
472) Melikoff u. Pissarjewski, Z. anorg. Chem. **21**, 70; CBl. 1899, II, 174.
473) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **128**, 1573; CBl. 1899, II, 333.
474) Crookes, Proc. Roy. Soc. **65**, 237; CBl. 1899, II, 748.
475) Forsling, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl., **24**, Afd. I, Nr. 7.
476) Muthmann u. Stützel, Ber. **32**, 2653; CBl. 1899, II, 931.
477) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **128**, 331; CBl. 1899, II, 145.
478) Gittelsohn, Inaug.-Diss., Berlin, 1899.
479) Muthmann u. Stützel, Ber. **32**, 3413; CBl. 1900, I, 94.
480) St. Meyer, Monatsh. f. Chem. **20**, 369; Wien. Akad. Ber. **108**, IIa, 171;
Ann. Phys. **68**, 324; CBl. 1899, II, 163, 740. [CBl. 1900, I, 93.
481) St. Meyer, Monatsh. f. Chem. **20**, 793; Wien. Akad. Ber. **108**, IIa, 861;
482) Wills u. Liebknecht, Verh. deutsch. physik. Ges. I, 170, 236. [I, 93.
483) Du Bois u. Liebknecht, Ber. **32**, 3344; Ann. Phys. [4] **1**, 189; CBl. 1900,
484) Nernst, Elektrotechn. Ztschr. **20**, 355.
485) Campbell-Swinton, Roy. Soc. Proc. **65**, 115.
486) Pozzi-Escot, Ann. chim. anal. appl. **4**, 375; CBl. 1900, I, 61. [1900, I, 65.
487) Browning, Am. Journ. Science Sill. [4] **8**, 451; Z. anorg. Ch. **22**, 297; CBl.
488) Ley, Z. phys. Chem. **30**, 193.
489) Exner, Wien. Akad. Ber. **108**, IIa, 1252.
490) Exner u. Haschek, Wien. Akad. Ber. **108**, IIa, 1071 u. 1123.

1900.

491) Benedicks, Z. anorg. Chem. **22**, 393; CBl. 1900, I, 396.
492) Muthmann u. Böhm, Ber. **33**, 42; CBl. 1900, I, 397.

493) Du Bois u. Liebknecht, Verhandl. Deutsch. Physikal. Ges. **2**, 19.
494) St. Meyer, Ber. **33**, 320; CBl. 1900, I, 582.
495) Du Bois u. Liebknecht, Ber. **33**, 975; CBl. 1900, I, 947.
496) Demarçay, C. r. **130**, 1019; CBl. 1900, 1011.
497) Demarçay, C. r. **130**, 1185; CBl. 1900, I, 1199.
498) Böhm, „Die Zerlegbarkeit des Praseodyms u. Darst. selt. Erd. mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode. Halle a. S. bei Friedrich Starke, 1900.
499) v. Schéele, „Om Praseodym och nagra af dess Föreningar. Akad. Afhandl. [Upsala, 1900.
500) Pozzi-Escot, C. r. **130**, 1136; CBl. 1900, I, 1199.
501) Witt u. Theel, Ber. **33**, 1315; CBl. 1900, I, 1260.
502) Urbain, Ann. chim. phys. [7] **19**, 184; CBl. 1900, I, 516.
503) Schiffer, Inaug.-Diss., München, 1900.
504) Liveing, Proc. Cambridge Philos. Trans. **18**, 298.
505) Fock, Z. Kristallogr. **32**, 250; CBl. 1900, I, 580.
506) Formánek, Z. anal. Chem. **39**, 409, 673; CBl. 1900, II, 741; 1901, I, 275.
507) Curtius u. Darapsky, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 408; CBl. 1900, II, 15.
508) Chavastelon, C. r. **130**, 781; CBl. 1900, I, 876.
509) Muthmann u. Baur, Ber. **33**, 1748; CBl. 1900, II, 233.
510) Demarçay, C. r. **130**, 1469; CBl. 1900, II, 19.
511) Job, Ann. chim. phys. [7] **20**, 205; CBl. 1900, II, 86.
512) Muthmann u. Stützel, Ber. **33**, 1763; CBl. 1900, II, 239.
513) R. J. Meyer u. Jacoby (Vorl. Mitteilg.), Ber. **33**, 2135; CBl. 1900, II, 419.
514) Brauner, Verh. d. Ver. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, II, 131; CBl. 1900, II, 524.
515) Demarçay, C. r. **131**, 343; CBl. 1900, II, 557.
516) Power u. Shedden, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 636; CBl. 1900, II, 621.
517) Demarçay, C. r. **131**, 387; CBl. 1900, II, 661.
518) Moissan, C. r. **131**, 595; CBl. 1900, II, 1059.
519) R. J. Meyer u. Marckwald, Ber. **33**, 3003; CBl. 1900, II, 1229.
520) v. Knorre, Ber. **33**, 1924; CBl. 1900, II, 398.
521) Nernst u. Wild, Z. Elektroch. **7**, 373; CBl. 1901, I, 213.
522) Matignon, C. r. **131**, 837; CBl. 1901, I, 85.
523) Moissan, C. r. **131**, 865; CBl. 1901, I, 85.
524) Matignon, C. r. **131**, 891; CBl. 1901, I, 85.
525) Moissan, C. r. **131**, 924; CBl. 1901, I, 86.
526) Matignon, Chem. Ztg. **24**, 1062; CBl. 1901, I, 86.
527) Pissarjewski, Journ. russ. phys. chem. Ges. **32**, 609; CBl. 1901, I, 86.
528) Demarçay, C. r. **131**, 995; CBl. 1901, I, 164.
529) Goldstein, Berl. Akad. Ber. 1900, 2, 824; CBl. 1900, II, 756.
530) Droßbach, Ber. **33**, 3506; CBl. 1901, I, 295.
530a) Exner u. Haschek, Wien. Akad. Ber. **109**, IIa, 122.

1901.

531) Matignon u. Delépine, C. r. **132**, 36; CBl. 1901, I, 295.
532) G. u. E. Urbain, C. r. **132**, 136; CBl. 1901, I, 437.
533) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **25**, 105; CBl. 1901, I, 494.
534) v. Schéele, Z. anorg. Chem. **27**, 53; CBl. 1901, I, 1035.
535) Brauner u. Pavlicek, Proc. Chem. Soc. **17**, 63; CBl. 1901, I, 1035.
536) Brauner, Proc. Chem. Soc. **17**, 65; CBl. 1901, I, 1036.
537) Brauner, Proc. Chem. Soc. **17**, 66; CBl. 1901, I, 1036.
538) Brauner, Proc. Chem. Soc. **17**, 67; CBl. 1901, I, 1036.
539) Wyrouboff, Bull. soc. de Min. **24**, 105; CBl. 1901, I, 1353.
540) Hofmann u. Prandtl, Ber. **34**, 1064; CBl. 1901, I, 1139.
541) Kraus, Z. Krist. **34**, 307; CBl. 1901, II, 15.
542) R. J. Meyer u. Jacoby, Z. anorg. Chem. **27**, 359; CBl. 1901, II, 167.
543) Demarçay, C. r. **132**, 1484; CBl. 1901, II, 265.
544) Sterba, C. r. **133**, 221; CBl. 1901, II, 573.
545) Matignon, C. r. **133**, 289; CBl. 1901, II, 618.
546) Sterba, C. r. **133**, 294; CBl. 1901, II, 618.
547) Baur u. Marc, Ber. **34**, 2460; CBl. 1901, II, 878

548) Steele, Ch. N. **84**, 245; CBl. 1902, I, 15.
549) Melikow u. Klimenko, Journ. russ. phys. chem. Ges. **33**, 663; CBl. 1902, I, 172.
550) Behrens, Arch. néerland. [2] **6**, 67; CBl. 1902, I, 296.
551) Jefferson, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 540; Chem. Ztg. Rep. **26**, 196.
552) St. Meyer, Wien. Akad. Ber. **110**, (Abt. IIa) 541.
553) Jones u. Caldwell, Am. Chem. Journ. **25**, 349.
554) Sachs, Z. Krist. **34**, 162.
555) Exner u. Haschek, Wien. Akad. Ber. **110**, IIa, 557 u. 964.

1902.

556) Melikow u. Klimenko, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 739; CBl. 1902, I, 624.
557) Muthmann, Hofer u. Weiß, Lieb. Ann. **320**, 231; CBl. 1902, I, 703.
558) Wyrouboff, Bull. soc. Min. **25**.
559) Matignon, C. r. **134**, 427; CBl. 1902, I, 704.
560) R. J. Meyer u. Koß, Ber. **35**, 672; CBl. 1902, I, 705.
561) Matignon, C. r. **134**, 657; CBl. 1902, I, 906.
562) Baur, Z. anorg. Ch. **30**, 251; CBl 1902, I, 1046.
563) Böhm, Z. angew. Chem. 1902, 372; CBl. 1902, I, 1144.
564) Droßbach, Ber. **35**, 1486; CBl. 1902, I, 1311.
565) Job, C. r. **134**, 1052; CBl. 1902, I, 1311.
566) Sterba, C. r. **134**, 1056; CBl. 1902, I, 1347.
567) Brauner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 142; CBl. 1902, I, 1394.
568) Brauner, Z. anorg. Chem. **32**, 1.
569) Dennis u. Dales, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 400; CBl. 1902, I, 1395.
570) Söderstrom, Z. Krist. **36**, 194.
571) Forsling, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **28**, Afd. II, No. 1.
572) Matignon, C. r. **134**, 1308; CBl. 1902, II, 184.
573) Pissarjewski, Z. anorg. Chem. **31**, 359; CBl. 1902, II, 335.
574) Dennis u. Dales, Ch. N. **85**, 285; CBl. 1902, II, 336.
575) Marc, Ber. **35**, 2370; CBl. 1902, II, 497.
576) Marc, Ber. **35**, 2382; CBl. 1902, II, 498.
577) R. J. Meyer u. Koß, Ber. **35**, 2622; CBl. 1902, II, 561.
578) Sterba, C. r. **135**, 170; CBl. 1902, II, 562.
579) Jones, Am. Chem. Journ. **28**, 23; CBl. 1902, II, 689.
580) Postius, Inaug.-Diss. München. Technische Hochschule 1902.
581) Brauner u. Pavlíček, Journ. Chem. Soc. **81**, 1243; CBl. 1902, II, 883.
582) Holm, Inaug.-Diss. München 1902.
583) Böhm, Pharm. Ztg. **47**, 297, 737; CBl. 1902, I, 1151; II, 980.
584) Astr. Cleve, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **58**, 573; Z. anorg. Chem. **32**, 129; CBl. 1902, II, 981.
585) Droßbach, Ber. **35**, 2826; CBl. 1902, II, 1242.
586) R. J. Meyer u. Koß, Ber. **35**, 3740; CBl. 1902, II, 1443.
587) Jefferson, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 540; CBl. 1902, II, 478.
588) Engler u. Wöhler, Z. anorg. Chem. **29**, 1; CBl. 1902, I, 239.
589) H. Biltz, Ber. **35**, 562; CBl. 1902, I, 618.
590) Droßbach, Z. angew. Chem. 1902, 487; CBl. 1902, II, 147.
591) Böhm, Z. angew. Chem. 1902, 1282.
592) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **33**, 113; CBl. 1903, I, 56. I. Mitt.
593) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **33**, 113; CBl. 1903, I, 196. II. Mitt.
594) Geipel, Z. Krist. **35**, 608.
595) Hantzsch u. Desch, Lieb. Ann. **323**; CBl. 1902, II, 782.
596) Biltz, Ber. **35**, 4431.
597) Dufet, Bull. soc. minéral. **24**, 374.
598) Baték, Chem. Ztg. Repert. **26**, 321.
599) Lohse, Publikat. d. Astrophysikal. Observat. Potsdam **12**, 109.
600) St. Meyer, Wien. Akad. Ber. **111**, IIa, 38.
601) Exner u. Haschek, Wien. Akad. Ber. **111**, IIa, 42.

1903.

602) Job, C. r. **136**, 45; CBl. 1903, I, 433.
603) Brauner, Z. anorg. Ch. **33**, 317; CBl. 1903, I, 381.
604) Muthmann u. Kraft, Lieb. Ann. **325**, 261; CBl. 1903, I, 690.
605) Kellenberger u. Kraft, Lieb. Ann. **325**, 279; CBl. 1903, I, 691.
606) Muthmann u. Baur, Lieb. Ann. **325**, 281; CBl. 1903, I, 691.
607) Wyrouboff u. Verneuil, „La Chimie des terres rares". Extrait des confér. de la Soc. Chim. de Paris. Paris 1903.
608) Brauner u. Baték, Z. anorg. Chem. **34**, 103, I. Teil; CBl. 1903, I, 692.
609) Brauner, Z. anorg. Chem. **34**, 207, II. Teil; CBl. 1903, I, 810.
610) Waegner u. Müller, Ber. **36**, 282; CBl. 1903, I, 536.
611) Browning u. Flora, Am. Journ. Sc. [4] **15**, 177; CBl. 1903, I, 895.
612) Mühlbach, Inaug.-Diss., München. Techn. Hochschule 1903.
613) Baur u. Gläßner, Z. Elektrochem. **9**, 534; CBl. 1903, II, 415.
614) Waegner u. Müller, Z. Farben- u. Textilchem. **2**, 290; CBl. 1903, II, 642.
615) Jones, Ch. N. **88**, 13; CBl. 1903, II, 329.
616) Jones, Z. anorg. Chem. **36**, 92; CBl. 1903, II, 483.
617) Engler, Ber. **36**, 2642; CBl. 1903, II, 547.
618) Baur, Ber. **36**, 3038; CBl. 1903, II, 931.
619) Waegner, Ber. **36**, 3055; CBl. 1903, II, 932.
620) Waegner u. Müller, Ber. **36**, 1732; CBl. 1903, II, 67.
621) Auer v. Welsbach, Wien. Akad. Ber. **112**, IIa, 1903.
622) Wolff, Inaug.-Diss., Bonn, 1903.
623) Droßbach, DRP. 143106; CBl. 1903, II, 270.
624) Kayser, Berl. Akad. Abhandl. 1903. [1394.
625) Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **12**, III, 202, 206; CBl. 1903, II, 1305,
626) Urbain u. Lacombe, C. r. **137**, 792; CBl. 1904, I, 52.
627) Hartwell, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 1128; CBl. 1904, I, 53.
628) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **37**, 378; CBl. 1904, I, 150.
629) Baskerville, Ch. N. **88**, 263; CBl. 1904, I, 150.
630) Böhm, Z. angew. Chem. 1903, 1129; CBl. 1904, I, 215.
631) Böhm, Z. angew. Chem. 1903, 1220; CBl. 1904, I, 430.
632) Nernst u. Riesenfeld, Ber. **36**, 2086.
633) Holmberg, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **28**, II, Nr. 5.
634) Holmberg, Arch. Kemi, Mineral. Geol. **1**, 1.

1904.

635) Kunz u. Baskerville, Ch. N. **89**, 1; CBl. 1904, I, 399.
636) Wild, Z. anorg. Chem. **38**, 191; CBl. 1904, I, 497.
637) Marc, Z. anorg. Chem. **38**, 121; CBl. 1904, I, 498.
638) Baskerville u. Kunz, Am. Journ. Sc. [4] **17**, 79; CBl. 1904 I, 499.
639) Urbain u. Lacombe, C. r. **138**, 84; CBl. 1904, I, 541.
640) Engler, Ber. **37**, 49; CBl. 1904, I, 566
641) R. J. Meyer u. Aufrecht, Ber. **37**, 140; CBl. 1904, I, 567.
642) Kettembeil, Z. anorg. Ch. **38**, 213; CBl. 1904, I, 503.
643) Brauner u. Picek, Z. anorg. Chem. **38**, 322; CBl. 1904, I, 710. [710.
644) Baskerville u. Turrentine, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 46; CBl. 1904, I,
645) Baskerville u. Stevenson, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 54; CBl. 1904, I, 711.
646) Baskerville u. Holland, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 71; CBl. 1904, I, 712.
647) Baskerville u. Moß, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 75; CBl. 1904, I, 712.
648) Baskerville u. Catlett, J. Am. Chem. **26**, 75; CBl. 1904, I, 713.
649) Baur, Ber. **37**, 795; CBl. 1904, I, 991.
650) Benedicks, Z. anorg. Chem. **39**, 41; CBl. 1904, I, 991.
651) W. Biltz, Ber. **37**, 719; CBl. 1904, I, 1001.
652) Matignon u. Bourion, C. r. **138**, 631; CBl. 1904, I, 1056.
653) Urbain u. Lacombe, C. r. **138**, 627; CBl. 1904, I, 1106.
654) W. Biltz, Ber. **37**, 1095; CBl. 1904, I, 1123.
655) Baskerville u. Foust, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 104; CBl. 1904, I, 1182.
656) Muthmann u. Weiß, Lieb. Ann. **331**, 1; CBl. 1904, I, 1393.

657) Muthmann u. Beck, Lieb. Ann. **331**, 46; CBl. 1904, I, 1395.
658) Muthmann u. Beck, Lieb. Ann. **331**, 58; CBl. 1904, I, 1395.
659) Muthmann, Lieb. Ann. **331**, 60; CBl. 1904, I, 1396.
660) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 334; CBl. 1904, I, 1593.
661) Aso, Bull. Coll. Agric. Tokio; CBl. 1904, II, 49.
662) Lacombe, Bull. soc. chim. [3] **31**, 570; CBl. 1904, II, 63.
663) Brauner, Z. anorg. Chem. **39**, 261; CBl. 1904, II, 83.
664) Sterba, Ann. chim. phys. [8] **2**, 193; CBl. 1904, II, 83.
665) Urbain u. Lacombe, C. r. **138**, 1166; CBl. 1904, II, 85.
666) Waegner, Chem. Ind. **27**, Nr. 12.
667) Dehnicke, Inaug.-Diss., Berlin 1904.
668) W. Biltz u. Clinch, Z. anorg. Chem. **40**, 218.
669) Guertler, Z. anorg. Chem. **40**, 225.
670) Stibing, Z. Kristallogr. **39**, 385.
671) Aufrecht, Inaug.-Diss., Berlin 1904.
672) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **41**, 94.
673) Kellner, Inaug.-Diss., Bonn 1904.
674) Koppel, Z. anorg. Chem. **41**, 377.
675) Schilling, Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreiche. München und Berlin bei R. Oldenbourg, 1904.
676) Nieszytka, Inaug.-Diss., Halle, 1904.
677) Engler, Ber. **37**, 3268; CBl. 1904, II, 1280.
678) Margosches, J. pr. Chem. [2] **70**, 129; CBl. 1904, II, 1153.
679) Myers, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 1124; CBl. 1904, II, 1338.
680) Waegner, Z. anorg. Chem. **42**, 118.
681) Humphreys, Astrophys. Journ. **20**, 266.
682) Urbain, C. r. **139**, 736; CBl. 1905, I, 67.
683) Rogers u. Smith, J. Am. Ch. Soc. **26**, 1474; CBl. 1905, I, 142.
684) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **139**, 1015; CBl. 1905, I, 211.

1905.

685) Weiß u. Aichel, Lieb. Ann. **337**, 370; CBl. 1905, I, 334.
686) Böhm, Die Darstellung der seltenen Erden. 2 Bde. Leipzig, bei Veit & Co. [1905.
687) Urbain u. Lacombe, Chem. N. **90**, 319.
688) Feit u. Przibylla, Z. anorg. Chem. **43**, 202; CBl. 1905, I, 584.
689) Matignon u. Trannoy, C. r. **140**, 141; CBl. 1905, 585.
690) Müller, Z. anorg. Chem. **43**, 320; CBl. 1905, I, 659.
691) Behrens, Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 413; CBl. 1905, I, 659.
692) Feit, Z. anorg. Chem. **43**, 267; CBl. 1905, I, 659.
693) Akt.-Ges. für Anilinfarbenfabr. DRP. 158215; CBl. 1905, I, 788.
694) Crookes, Chem. N. **91**, 61; Proc. Roy. Soc. **74**, 420; CBl. 1905, I, 796, 918.
695) Farbwerke Meister, Lucius & Brüning DRP. 158609; CBl. 1905, I, 840.
696) Wolff, Inaug.-Diss., Bonn, 1905.
697) Plancher u. Barbieri, Atti Accad. Linc. [5] **14**, I, 119; CBl. 1905, I, 1075.
698) Arnold, Ber. **38**, 1173; CBl. 1905, I, 1129.
699) Großmann, Z. anorg. Chem. **44**, 229; CBl. 1905, I, 1275.
700) Krilitschewsky, Inaug.-Diss., Gießen, 1904. Halle a. S. 1904.
701) Matignon, C. r. **140**, 1181; CBl. 1905, I, 1694.
702) Wolff, Z. anorgan. Chem. **45**, 89.
703) Urbain, C. r. **140**, 1233.
704) Matignon, C. r. **140**, 1339; CBl. 1905, II, 101.
705) Auer v. Welsbach, Anz. d. Wien. Akad. 1905, Nr. X, 122.
706) Matignon u. Bourion, Ann. chim. phys. [8] **4**, 127; CBl. 1905, I, 1581.
707) Baskerville, Z. anorg. Chem. **45**, 86; CBl. 1905, I, 1584.
708) Batěk, Z. anorg. Chem. **45**, 87; CBl. 1905, I, 1670.
709) Barbieri, Rend. Soc. Chim. Roma **3**, 15.
710) Barbieri, Chem. Ztg. 1905, 668; CBl. 1905, II, 854.
711) Crookes, Proc. Roy. Soc. **74**, 550; CBl. 1905, I, 1694.
712) Lockyer u. Baxandall, Proc. Roy. Soc. **74**, 538; CBl. 1905, I, 1694.
713) Matignon, C. r. **140**, 1637.

714) Eberhard, Z. anorg. Chem. **45**, 374; CBl. 1905, II, 442.
715) Matignon, C. r. **141**, 53; CBl. 1905, II, 444.
716) Potratz, Chem. N. **92**, 3; CBl. 1905, II, 443.
717) Delafontaine, Chem. **92**, 5; CBl. 1905, II, 443.
718) Ditz, Chem. Ztg. **29**, 581; CBl. 1905, II, 485.
719) Crookes, Proc. Roy. Soc. **76**, 411; CBl. 1905, II, 667.
720) Matignon u. Bourion, Chem. Ztg. **29**, 780; CBl. 1905, II, 668.
721) Urbain, C. r. **141**, 521.

1906.

722) Matignon u. Cazes, C. r. **142**, 83.
723) Urbain, C. r. **142**, 405.
724) Rech, Zeitschr. f. wissensch. Photogr. **3**, 411.
725) Urbain, C. r. **142**, 785.

Literatur zu Atomgewichte der Elemente der seltenen Erden.

1) Mendelejeff, Bull. Acad. St. Pétersbourg. 1871. **16**, 45; Lieb. Ann. Suppl. **8**, 133—229; Lieb. Ann. **168**, 45—63 usw.
2) Brauner, Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, **73**, 951.
3) Brauner, Bericht über die Vers. deutsch. Naturf. und Ärzte in Salzburg 1881; Monatsh. f. Chemie **3**, 1—60.
4) Brauner, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 1—30, 1902.
5) Retgers, Zeitschr. physik. Chemie **16**, 650, 1895.
6) Biltz, Berichte **35**, 562, 1902.
7) Steele, Chem. News **84**, 245, 1901.
8) Werner, Berichte **38**, 914, 1905.
9) Brauner, Zeitschr. Elektroch. 1906, 17.

Literatur zu Atomgewicht des Cers.

1) Berzelius, siehe die Atomgewichtstabellen in Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen, Leipzig 1899.
1a) Hisinger, Afhandl. Fys. Kem. Min. **3**, 283; **4**, 378; ferner Schweiggers Journal **17**, 424.
1b) F. J. Otto in seiner Übersetzung des Lehrbuches der Chemie von Graham, **1**, 222 (1840).
2) Beringer, Lieb. Ann. **42**, 138.
3) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 482.
4) Hermann, Journ. prakt. Chem. **30**, 184.
5) Marignac, Archives Genève **8**, 265; Oeuvres complètes I, 215.
6) Marignac ebendaselbst.
7) Kjerulf, Lieb. Ann. **87**, 12.
8) Bunsen und Jegel, Lieb. Ann. **105**, 45.
9) Rammelsberg, Pogg. Ann. **108**, 44.
10) Wolf, Amer. Journ. Science (2) **46**, 53.
11) Wing, Amer. Journ. Science (2) **49**, 358.
12) Bührig, Journ. prakt. Chem. **120** oder (2) **12**, 231.
13) Robinson, Proc. Roy. Soc. **37**, 150.
14) Brauner, Monatsh. f. Chem. **6**, 785; Journ. Chem. Soc. **47**, 879.
15) Schützenberger, Compt. rend. **120**, 663.
15a) Schützenberger, Compt. rend. **120**, 962.
15b) Schützenberger und Boudouard, Compt. rend. **122**, 697 und **124**, 481.
15c) Boudouard, Compt. rend. **125**, 772 und 1096.
16) Brauner, Chem. News **71**, 283.

17) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/98, No. 191, 69.
17a) Delafontaine, Chem. News **92**, 5 (1905).
18) Wyrouboff und Verneuil, Compt. rend. **124**, 1300; ausführlich in Bull. Soc. Chim. (3) **17**, 679—690.
19) Kölle, Dissertation Zürich 1898.
20) Brauner und Batěk, Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 103, I. Teil.
21) Brauner, Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 207, II. Teil.

Literatur zu Atomgewicht des Lanthans.

1) Mosander, Pogg. Ann. **60**, 301; siehe Meyers Bibliographie 43, 46.
2) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 65.
3) Marignac, Archives Genève (1) **11**, 29; Oeuvres complètes I, 226.
4) Holzmann, Journ. prakt. Chem. **75**, 343.
5) Czudnowicz, Journ. prakt. Chem. **80**, 31.
6) Hermann, Journ. prakt. Chem. **82**, 395.
7) Zschiesche, Journ. prakt. Chem. **104**, 174.
8) Erk, Jenaische Zeitschrift **6**, 306.
9) Marignac, Archives Genève **46**, 193; Oeuvres compl. II, 556.
10) Cleve, Bihang, K. Svensk. Akad. Handl. **2**, No. 7; Bull. Soc. Chim. (2) **21**, 196.
11) Brauner, Monatsh. f. Chem. **3**, 1; Journ. Chem. Soc. **41**, 68.
12) Brauner, Monatsh. f. Chem. **3**, 486.
13) Cleve, Bihang K. Svensk. Vet. Akad. Handl. No. 2; Bull. Soc. Chim. (2) **39**, 151.
14) Bauer, Dissertation, Freiburg 1884.
15) Bettendorf, Lieb. Ann. **256**, 159.
16) Brauner, Berichte **24**, 1328.
17) Gibbs, Proc. Amer. Acad. **18**, 260.
18) Shapleigh bei Gibbs in 17).
19) Schützenberger, Compt. rend. **120**, 1143.
20) Brauner und Pavlíček, Proc. Chem. Soc. **17**, 63, 1901; Ausführl. Chem. Soc. Trans. **81**, 1243, 1902.
21) Jones, Amer. Chem. Journ. **28**, 23.
22) Brauner, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 317.
23) Jones, Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 92.
24) Brill, Zeitschr. anorg. Chem. **47**, 464.

Literatur zu Atomgewicht des Didyms.

1) Marignac, Archives de Genève **11**, 21; Oeuvres compl. I, 226.
2) Marignac, Archives de Genève **24**, 278; Oeuvres compl. I, 311.
3) Hermann, Journ. prakt. Chem. **82**, 367.
4) Zschiesche, Journ. prakt. Chem. **107**, 65.
5) Erk, Jenaische Zeitschr. **6**, 299.
6) Cleve, Bih. Svensk. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 7.
7) Brauner, Monatsh. **3**, 1.
8) Brauner, Monatsh. **3**, 486, 1882; ferner Journ. Chem. Soc. 1883, 278.
9) Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) **39**, 287, 1883.
10) Bauer, Dissertation, Freiburg 1884.

Literatur zu Atomgewicht des Praseodyms.

1) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Chem. **6**, 477.
2) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/98, No. 191, 70 (23./III. 1898).
3) Jones, Amer. Chem. Journ. **20**, 345.
4) von Schéele, Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 310.

5) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1901, Vol. 17, No. 235, 65 und unveröffentlichte Versuche.
6) Auer v. Welsbach, Sitzungsber. Wiener Akad. Wiss. 112, 1037.
7) Veit und Przibylla, Zeitschr. anorg. Chem. 43, 202—214.

Literatur zu Atomgewicht des Neodyms.

1) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Chemie 6, 477.
2) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/98, No. 191, 70 (23.|III. 1898).
3) Boudouard, Compt. rend. 126, 1039.
4) Jones, Amer. Chem. Journ. 20, 345.
5) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1901, Vol. 17, No. 235, 66 und unveröffentlichte Arbeit.
6) Auer v. Welsbach, Wiener Anzeiger.
7) Veit und Przibylla, Zeitschr. anorg. Chem. 43, 202—214.

Literatur zu Atomgewicht des Samariums.

1) Marignac, Archives Genève, 3, 413; Oeuvres compl. II, 693, speziell 708—709.
2) Brauner, Journ. Chem. Soc. 43, 278.
3) Cleve, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 40, No. 7; Journ. Chem. Soc. 43, 362.
4) Bettendorf, Lieb. Ann. 263, 164.
5) Lecoq de Boisbaudran, Comp. rend. 114, 575.
6) Demarçay, Compt. rend. 122, 728.
7) Demarçay, Compt. rend. 130, 1019, 1469; 132, 1484.
8) Muthmann und Weiß, Lieb. Ann. 331, 16.
9) Demarçay, Compt. rend. 130, 1185.
10) Urbain und Lacombe, Compt. rend. 138, 1166.

Literatur zu Atomgewicht des Europiums.

1) Urbain und Lacombe, Compt. rend. 138, 627.
2) Demarçay, Compt. rend. 130, 1469.
3) Demarçay, Compt. rend. 132, 1484.
4) Die Möglichkeit, daß das Europium noch weiter zerlegbar ist, wird von Urbain in neuester Zeit zugegeben.

Literatur zu Atomgewicht des Gadoliniums.

1) Marignac, Archives Genève [3] 413; Oeuvres compl. II, 708 u. 9.
2) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 111, 409.
3) Bettendorf, Lieb. Ann. 270, 376.
4) Benedicks, Zeitschr. anorg. Chem. 22, 393.
5) Marc, Zeitschr. anorg. Chem. 38, 128.
6) Urbain, Compt. rend. 140, 583.

Literatur zu Atomgewicht des Terbiums.

1) Mosander, vgl. die in R. J. Meyers Bibliographie unter 43 und 45 zitierten zahlreichen Abhandlungen.
2) Bahr und Bunsen, Lieb. Ann. 137, 1.
3) Delafontaine, Archives Genève 21, 97.
4) Lawr. Smith, Compt. rend. 87, 146.
5) Lawr. Smith, Mitteilung an Marignac, siehe 6).
6) Marignac, Archives Genève 63, 174; Oeuvres compl. II, 680.
7) Delafontaine, Archives Genève 61, 273.
8) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 102, 395.

9) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **111**, 474.
10) Hofmann und Krüß, Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 27, 43.
11) Marc, Berichte **35**, 2382.
12) Veit, Zeitschr. anorg. Chem. **43**, 267 und 280.
13) Emma Potraz, Chem. News **92**, 3—4, 1905.
14) G. Urbain, Comptes rend. **141**, 521.
15) Urbain, Comptes rend. **139**, 736.
16) Zitiert unter 14.

Literatur zu Atomgewicht der Zerlegungsprodukte des alten Erbiums.

1) Delafontaine, Archives Genève **21**, 97.
2) Bahr und Bunsen, Lieb. Ann. **137**, 1 (21).
3) Cleve und Höglund, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **1**, III, No. 6, No. 8.
4) Cleve, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 12.
5) Humpidge und Burney, Journ. Chem. Soc. **35**, 111.
6) Marignac, Archives Genève **64**, 87; Oeuvres compl. II, 683.
7) Cleve, Bihang Sv. Akad. Handl. No. 7, 1888; Compt. rend. **91**, 382.
8) Hofmann und Krüß, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 353.
9) Soret, Archives Genève **63**, 90; Compt. rend. **86**, 1062.
10) Cleve, Compt. rend. **89**, 478.
11) Soret, Compt. rend. **89**, 521 und **91**, 328.
12) Cleve, Compt. rend. **89**, 708.
13) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **102**, 1003.
14) Crookes, Chem. News **54**, 13 und in anderen Abhandlungen.
15) Hofmann und Krüß, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 407.
16) Urbain, Compt. rend. **141**, 521.
17) Urbain, Compt. rend. **142**, 785.

Literatur zu Atomgewicht des Yttriums.

1) Berzelius, siehe seine Atomgewichtstabellen. Vgl. auch Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen. Leipzig 1899.
2) Berlin, siehe: Die Bibliographie der seltenen Erden von R. J. Meyer (1905) unter 79.
3) Popp, Lieb. Ann. **131**, 179.
4) Delafontaine, Lieb. Ann. **134**, 108 und Zeitschr. f. Chem. **1866**, 230; siehe auch Meyers Bibliographie unter 94 und 106.
5) Bahr und Bunsen, Lieb. Ann. **137**, 21.
6) Cleve und Höglund, Bihang K. Svensk. Akad. Handlingar 1. III. Nr. 8.
7) Cleve, Compt. rend. **95**, 1225; Bih. K. Svensk. Akad. Handl. Nr. 9 und Bull. Soc. chim. (2) **39**, 120 u. 287.
8) Marignac, Archives Genève **64**, 87; Oeuvres complètes II. 689.
9) Jones, Amer. Chem. Journ. **17**, 154.
10) G. und E. Urbain, Comptes rendus **132**, 136.

Literatur zu Atomgewicht des Ytterbiums.

1) Marignac, Archives Genève **64**, 87—97; Oeuvres compl. II, 685.
2) Nilson, Berichte **13**, 1430.
3) Astrid Cleve, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 129.

Literatur zu Atomgewicht des Scandiums.

1) Cleve, Compt. rend. **89**, 419; Bull. Soc. Chim. [2] **31**, 486.
2) Nilson, Compt. rend. **91**, 56 u. 118; Berichte **1880**, 1430.

Gallium.[58])

Atomgewicht des Galliums, Ga = 69,9.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Gallium hat zwei H-Äquivalente: eines, welches der Verbindungsform GaX_2 entspricht = 35, das zweite entspricht der Verbindungsform GaX_3 und ist = 23,3. Wir nehmen das zweifache Multiplum des ersten und das dreifache Multiplum des zweiten Äquivalents, d. i. eine Zahl von der Größenordnung 70, als das Atomgewicht des Galliums aus den folgenden Gründen an:

1. Diese Zahl ist aus dem Gesetz von Avogadro abgeleitet, da sie die geringste Menge Gallium, die im Dampfe des Trichlorids enthalten ist, vorstellt.

Vom Standpunkte der modernen Theorie der Lösungen läßt sich diese Frage nicht behandeln, da bisher keine entsprechenden physikalisch-chemischen Versuche veröffentlicht worden sind.

2. Diese Zahl ist im Einklange mit dem Gesetze von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des metallischen Galliums ist nahezu normal und beträgt 5,52 für das feste und 5,60 für das flüssige Metall.

3. Der Isomorphismus der Alaune des Galliums mit denen der Elemente Al, In, Tl, welche dieser Untergruppe angehören, bildet ebenfalls ein Argument zugunsten unseres Atomgewichts.

4. Das periodische Gesetz. Die Eigenschaften des Galliums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 69,9 eines in der dritten Gruppe, fünfte Reihe (III—5) stehenden Elements. Es ist bekannt, daß sie mit denjenigen übereinstimmen, welche von Mendelejeff etwa fünf Jahre vor der Entdeckung des Galliums für das an jener Stelle fehlende Element vorhergesagt worden sind.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Lecoq de Boisbaudran[1]), 1878. Der Entdecker dieses Elements führte zwei Atomgewichtsbestimmungen aus.

a) 3,1044 g Galliumammoniumalaun hinterließen beim Glühen 0,5885 g Galliumoxyd. Mit den internationalen Atomgewichten und N = 14,04 berechnet sich das Atomgewicht Ga = 70,12, mit der wahrscheinlich richtigeren Zahl N = 14,01 wird Ga = 70,05, welche Zahl der Wahrheit näher kommt.

b) 0,4481 g Galliummetall wurde in Salpetersäure gelöst und das Nitrat durch Glühen in das Galliumoxyd umgewandelt, welches 0,6024 g wog. Das daraus berechnete Atomgewicht Ga = 69,70 muß infolge der Nichtbeachtung

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **86**, 941.

der bei der Ausführung dieser Umwandlungsmethode unvermeidlichen Okklusion von Stickstoff und Sauerstoff (Richards uund Roggers, 1893, siehe Bd. II, S. 430), ceteris paribus, als zu klein (etwa um 0,2—0,3) angesehen werden.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgew. Ga =
Lecoq de Boisbaudran	1878	a) $2Ga(SO_4)_2NH_4 \cdot 12H_2O : Ga_2O_3$		
			(N = 14,04)	70,12
			(N = 14,01)	70,05
		b) $2Ga : Ga_2O_3$		69,70

Wir nehmen, solange keine genauere Bestimmung vorliegt, das Mittel dieser zwei Bestimmungen als Atomgewicht des Galliums an:

$$Ga = 69{,}9 \text{ (III)}$$

mit einer bedeutenden Unsicherheit in der ersten Dezimalstelle.

Die internationale Atomgewichtskommission setzt Ga = 70. Brauner.

Vorkommen. Obgleich nur immer in ganz geringen Mengen vorkommend, scheint dieses seltene Metall in der Natur doch sehr verbreitet zu sein. Es begleitet das Zink in vielen Blenden und das Aluminium in den meisten Bauxiten, und wurde auch in verschiedenen anderen Mineralien nachgewiesen. Der Entdecker Lecoq de Boisbaudran gibt uns folgende Zusammenstellung.[3a])

α) An Gallium reiche Mineralien:
Die schwarze Blende aus Bensberg,
die durchsichtige gelbe Blende aus Asturien.
die braune Blende aus Pierrefitte.

β) An Gallium arme Substanzen:
Viele Proben von käuflichem Zink und Cadmium.

γ) An Gallium sehr arme Substanzen:
Die bräunliche Blende aus Mandesse,
die braune schwedische Blende,
die Blende aus Schwarzenberg,

außerdem fand er es in einer Probe Braunstein unbekannter Herkunft.[52])

Delachanel und Mermet[5]) fanden Gallium in dem Destillationsrückstand einer Zinkprobe in sehr geringer Menge (0,002 g Ga auf 10 kg Zink d. h. 1 : 5000000).

Cornwall[17]) konstatierte das Vorhandensein von Gallium in verschiedenen amerikanischen Blenden und Bartlett[37]) in geschwefelten Erzen aus Leadville.

Hartley und Ramage haben es in einem Toneisenstein vom Clevelanddistrikt in Nordengland, sowie in dem rohen Bessemereisen selbst und zwar in dem Verhältnis von 1 : 33000 (0,003 Proz.)[44]) gefunden. Ferner untersuchten sie 169 Mineralien, von denen 68 Gallium enthielten; unter den untersuchten Mineralien befanden sich 17 Bauxite, von denen 16 Gallium enthielten.[45]) In Meteoriten und Sideroliten haben sie es auch gefunden[49]), sowie in einigen Alaunsorten.[46]) Nach einer Angabe in der „Mineral-Industry" [53]) Bd. 10, S. 565 soll es auch im Staub der Luft manchmal vorhanden sein, was aber zweifelhaft sein dürfte. In allerletzter Zeit ist Gallium auch in sardinischen Blenden nachgewiesen worden.[51])

Die nach Lecoq an Gallium reichste Blende enthielt höchstens 1 T. Ga auf 50000 T. Erz, also etwa 0,002 Proz. Es ist dies die Zinkblende aus

Bensberg. Demnach wäre das Bessemereisen, welches Hartley und Ramage als Ausgangsmaterial empfahlen, vorteilhafter.

Geschichte der Entdeckung.[1a u. b]) Diese ist nicht ohne Interesse. Lecoq hatte angeblich zwischen den Eigenschaften der Elemente gewisse Beziehungen aufgefunden und infolgedessen eine Tabelle der Elemente konstruieren können, in der aber freie Plätze für noch unbekannte Elemente übrig blieben. Diese Klassifikation ist bis zum heutigen Tage nie ausführlich veröffentlicht worden, sondern es sind nur kleine, schwer verständliche Notizen darüber erschienen.[54]) Lecoq fing dann an, Mineralien genau zu analysieren, in der Hoffnung, dabei auf ein neues Element zu stoßen. Das ist ihm auch in der Tat gelungen, und im Herbst 1875 entdeckte er in der Zinkblende aus Pierrefitte das Gallium spektralanalytisch.[1a]) Es zeigte sich sehr bald, daß die meisten Blenden galliumhaltig sind, wenn auch in ganz verschiedenem Maße.

Mendelejeff hatte schon früher die Eigenschaften eines Elements — des Ekaaluminiums — vorausgesagt und darüber ausführliche Angaben gemacht[2]), aus denen zu ersehen war, daß das Gallium mit dem Ekaaluminium ziemlich identisch sei. Der Vergleich der Eigenschaften beider Körper soll später angeführt werden.

Element. Molekulargewicht. Das M.-G. wurde von Ramsay[39]) bestimmt und der Wert 69·7 erhalten. Das Ga-Molekül ist, wie es bei fast allen Metallen der Fall ist, einatomig. Das gilt für das in Hg gelöste Metall. Ramsay erhielt folgende Zahlen: Dampfdruck des Hg 767,1 mm, Dampfdruckerniedrigung durch Auflösen von 0·7855 Proz. Ga = 17,3 mm. Nach der bekannten Formel $M.G. = \frac{M'G' \times P \times p}{100 \times d}$, wo M.G. = Molekulargewicht der gelösten Substanz, M.'G.' = Molekulargewicht des Lösungsmittels, P = Dampfdruck des Lösungsmittels, p = Gewichts-Prozent der gelösten Substanz und d die Dampfdruckerniedrigung, berechnet sich M.G. zu

$$\frac{200 \times 767{,}1 \times 0{,}7855}{100 \times 17{,}3} = 69{,}7.$$

Gallium fungiert fast immer als dreiwertiges Element, doch besitzt es die Fähigkeit, auch zweiwertig aufzutreten. Die einzig wohl definierten zweiwertigen Verbindungen sind das Chlorür und das Oxydul. Die Dreiwertigkeit konnte durch die spezifische Wärme des Metalls und die Dampfdichte des Chlorids, ferner durch die Isomorphie des Galliumalauns mit den anderen Alaunen festgestellt werden. Als dreiwertiges Element aufgefaßt, paßt es auch in das periodische System, sonst aber nicht.

Darstellung. Der Entdecker hat eine ganze Reihe Methoden[3c, 4b, 6, 9a, 20b, 26, 34]) für die Darstellung angegeben. Am besten soll sich die folgende kurz angedeutete Methode bewährt haben: die fein pulverisierte Blende wird in Königswasser gelöst und mit Zn behandelt. Der Schlamm wird in HNO_3 gelöst, mit HCl eingedampft. Man löst in H_2O, setzt HCl hinzu und leitet H_2S ein. Cu, As, Pb usw. werden gefällt und von der Lösung abfiltriert. Das Filtrat wird gekocht, um H_2S abzutreiben und mit Ammoniak gesättigt. Unreines $Ga(OH)_3$ fällt dabei aus, wird abfiltriert und wieder in HCl gelöst. Man leitet wieder H_2S ein, filtriert, dampft das Filtrat ein und nimmt schließlich mit HCl auf. Aus dieser sauren Lösung wird das Gallium als Ferrocyanid mittels $K_4Fe(CN)_6$ gefällt. Das Ferrocyanid wird stark geglüht,

wobei es in ein Gemisch von Ga_2O_3 und Fe_2O_3 übergeht, und mit $KHSO_4$ geschmolzen. Das entstandene Galliumsulfat wird in Wasser gelöst und $Ga(OH)_3$ mit Ammoniak gefällt. Hierauf löst man es wieder in HCl auf und setzt einen Überschuß von KOH hinzu. Das zuerst gebildete $Ga(OH)_3$ löst sich wieder auf, indem das Gallium in das Anion hineingeht, und diese Lösung wird dann elektrolysiert (s. w. u.).

Jungfleisch[14]) gibt folgende Methode an: das geröstete Erz wird mit einer zur völligen Auflösung ungenügenden Menge H_2SO_4 behandelt. Basisches Zink- und Galliumsulfat bleiben dabei ungelöst. Der Rückstand wird abfiltriert und in H_2SO_4 gelöst. Hierauf wird H_2S eingeleitet, filtriert und das Filtrat mit Na_2CO_3 teilweise neutralisiert bis die noch schwach saure Lösung mit H_2S einen Niederschlag gibt. Man schüttelt dann mit Na_2S, wobei Zn, In und Ga als Sulfide gefällt werden. Die Operation wird wiederholt. Für die weitere Trennung siehe die später angeführte Tabelle. Eine ähnliche Methode benutzten Lecoq und Jungfleisch zusammen.[9a]) Aus 4300 kg Bensberger Blende wurden 62 g Rohmetall erhalten. Dieses wurde geschmolzen und durch Leinwand filtriert. Das so erhaltene, etwas Zn, In und Cr enthaltende Metall wurde mit verdünnter HCl und dann mit Kalilauge behandelt. Sie bekamen auf diese Weise 55 g reines Gallium. Aus seinen Lösungen erhält man das Gallium am besten durch Elektrolyse[6, 18, 28, 29]), indem man vorher einen Überschuß von Kalilauge hinzufügt. In dieser Beziehung ähnelt Ga dem Zn und nicht dem Al. Das Gallium setzt sich an der Platinkathode ab und wird von dieser leicht abgelöst, indem man das Platinblech unter warmem Wasser zwischen den Fingern durchzieht. Das Gallium schmilzt dann zusammen. Es ist sehr schwer, die letzten Spuren von Ga aus der Lösung durch Elektrolyse zu entfernen.

Lecoq hat in einer langen Reihe von Abhandlungen die Methoden zur Trennung des Galliums von anderen Metallen angegeben. Zur schnellen Orientierung hierüber möge folgende tabellarische Zusammenstellung dienen. Man vgl. auch Lecoqs zusammenfassende Abhandlung.[26])

Trennung von	Literaturangabe	Trennung von	Literaturangabe
Alkalien	20c	As, Sb, Bi	22c, 21e, 21f
Be, Mg	20d, 20c	V, Nb, Ta	23c, 23f, 23f
Ca, Sr, Ba	20c	Se, Te	22c, 23a
Zn, Cd, Hg	20e, 21c, 21f	Cr, Mo, W, U	20c, 23b, 23d, 21d
B_2O_3, Al	24a, 20c	Mn	20e
In, Tl	21c, 21b	F	23g
Seltenen Erden	20d, 23g	Fe, Co, Ni	20d, 21b, 21b
SiO_2	23a	Ru, Rh, Pd	22c, 22a, 21g
Sn, Pb	21e, 21d	Os, Ir, Pt	22c, 22b, 21g
Ti, Zr, Th	23e, 20e, 20d	Cu, Ag, Au	21f, 21g, 21g
P_2O_5	23d	Organischen Substanzen	24b

Eigenschaften. a) Physikalische Eigenschaften.[8b, 4a u. e, 6, 9b]) Gallium ist ein glänzendes, weißes, in Oktaedern oder Tafeln kristallisierendes Metall.[4e]) Aluminium und Indium (s. d.) kristallisieren auch in Oktaedern.

Selbst einige Grade unter seinem Schmelzpunkt bleibt es fest, ist jedoch dehnbar und läßt sich mit einem Messer schneiden. Licht, welches mehrmals von den polierten Flächen hin und her reflektiert wird, erscheint bläulich. Der Strich ist bläulich-grau. Außer Quecksilber ist Gallium das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssig sein kann. Der Schmelzpunkt liegt zwar erst bei 30,15°[6]), doch läßt sich das geschmolzene Metall leicht unterkühlen, sogar bis auf 0°, und bleibt dann monatelang flüssig, da nach Ostwald[55]) seiner großen Seltenheit wegen Kristallisationskeime in der Luft nicht vorhanden sind. Die Schmelze wird durch Berührung mit Stahl oder Platin nicht, durch eine Spur festes Gallium sofort zum Kristallisieren gebracht. Das Metall haftet leicht an Glas und die so erhaltenen Spiegel sollen besser als die gewöhnlichen Quecksilber- oder Silberspiegel sein. Zum Sieden ist das Metall nicht gebracht worden. In der Luft erhitzt, oxydiert es sich oberflächlich, und Versuche, es in einem indifferenten Gas zu sieden, sind nicht angestellt worden. Lockyer[13]) hat es zwar im Vakuum erhitzt, gibt aber keine näheren Details an. Die spezifische Wärme wurde von Berthelot[11]) an 34 g Metall bestimmt, ebenso die latente Schmelzwärme. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Spez. Wärme des Metalls {fest (12° bis 23°) 0,079; flüssig (12,5° bis 119°) 0,0802.

Demnach wären die spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Metalls ziemlich identisch und von der Temperatur fast unabhängig. Die Atomwärme berechnet sich zu 5,5, also etwas niedriger als der Mittelwert 6,2, diesem aber genügend nahe, um einen Beweis für die Dreiwertigkeit des Galliums zu liefern. Die latente Schmelzwärme beträgt 19,11 cal und bleibt zwischen 0° und 30° ziemlich konstant. Die Atomschmelzwärme ist also $19{,}11 \times 70 = 1340$ cal. Das spezifische Gewicht wurde von Lecoq[6]) bestimmt. Es beträgt

für den festen Stoff . . bei 23° 5,935,
für den festen Stoff . . bei 24,45° 5,956,
für den flüssigen Stoff bei 24,7° 6,069.

Hiernach ist der feste Stoff leichter als der flüssige und schwimmt daher auf letzterem wie Eis auf Wasser. Es steht aber fest, daß das auf elektrolytischem Wege erhaltene Metall Gas (Wasserstoff (?)) okkludiert[9b]), welches es dann beim Erwärmen abgibt. Es könnte also sein, daß durch diese okkludierte Gasmenge das feste Metall leichter erschien als das flüssige. Man sollte daher das spezifische Gewicht an einem vorher geschmolzenen Stück ermitteln.

Interessant ist die Beobachtung von Regnault[12]) über das folgende Verhalten des Galliums. Da Gallium leicht unterkühlt werden kann und der Schmelzpunkt sehr niedrig ist, so läßt sich zwischen festem und flüssigem Gallium und einer Lösung von $Ga_2(SO_4)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur eine Kette aufbauen. In dieser Kette — $Ga_{fest}\,Ga_2(SO_4)_3\,Ga_{flüssig}$ — bildet das feste Gallium den positiven Pol, es verwandelt sich also flüssiges in festes, und man könnte aus dieser Kombination die Differenz der freien Energie zwischen dem festen und flüssigen Zustand bestimmen. Regnault hat uns aber leider keine Zahlen hinterlassen.

b) Chemische Eigenschaften.[6])

Gallium wird von trockner Luft nicht angegriffen, in feuchter Luft wird es jedoch matt. Erhitzt man es in der Luft, so bedeckt es sich mit einer

bläulichen Schicht, die wahrscheinlich aus Oxydul besteht. Reiner Sauerstoff ist bei Temperaturen bis zu 260° ohne Wirkung, bei Rotglut bildet sich jedoch eine dünne Oxydschicht, die das Metall dann vor weiterer Oxydation schützt. Von Chlor wird es energisch unter Feuererscheinung bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Brom wirkt weniger heftig und Jod noch weniger. Bei dem letztgenannten muß man erst erwärmen bevor eine Reaktion eintritt.

Auf Platinblech erhitzt scheint Gallium sich damit zu legieren, da es durch HCl nicht wieder herausgelöst wird, sondern nur durch Königswasser. Mit Aluminium [7c]) und mit Indium [27]) bildet es leicht Legierungen, sowie mit Quecksilber.[39]) Von H_2O und verdünnter chlorfreier HNO_3 wird Gallium nicht angegriffen. Heiße verdünnte HNO_3 löst es jedoch auf und in konzentrierter HNO_3 ist es in der Kälte löslich. Aluminium dagegen wird bekanntlich in HNO_3 leicht passiv; Indium ist leicht löslich. In HCl ist es leicht löslich, schon in der Kälte, auch in KOH unter Wasserstoffentwicklung. Zu bemerken ist noch, daß festes Gallium leichter angegriffen wird als flüssiges, was wohl dadurch erklärt werden kann, daß das feste Metall überall Angriffspunkte besitzt, während dies bei einer flüssigen Oberfläche nicht der Fall ist.

Über die Stellung in der Spannungsreihe ist nichts Definitives bekannt. Schätzungsweise würde man es zwischen Zn und Al setzen und zwar dem Zn näher als dem Al.

Das **Galloion** $Ga^{\cdot\cdot}$ scheint nur in sehr konzentrierter, stark saurer Lösung zu existieren (s. bei $GaSO_4$). Das Chlorür zersetzt Wasser sofort unter starker Gasentwickelung (s. bei $GaCl_2$).

Das **Galliion** $Ga^{\cdot\cdot\cdot}$ ist farblos mit der Atomrefraktion 11,6 nach Gladstone[41]) oder nach einer späteren Abhandlung 14,75.[43]) Es ist sehr schwach, noch schwächer als $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Die Lösungen von Galliumsalzen reagieren infolge Hydrolyse stark sauer und scheiden beim Erwärmen basische Salze ab, die sich dann beim Erkalten, d. h. beim Rückgang der Hydrolyse, wieder auflösen. Selbst der Alaun scheidet beim Erhitzen seiner Lösung das Hydroxyd ab. Nach Lecoq [1b, 4d]) soll aus einer gemischten Lösung von Al und Ga, das Gallium mit Na_2CO_3 zuerst gefällt werden. Ebenso soll aus einer Lösung von Ga und In das Ga zuerst ausfallen. Indessen bedürfen diese Beobachtungen wohl einer weiteren Prüfung.

Die wichtigsten analytischen Reaktionen des Galliions sind kurz folgende[1b, 4c u. d, 19c, 20c, 28]):

1. KOH, NaOH, NH_4OH fällen das Hydroxyd $Ga(OH)_3$, welches im Überschuß des Fällungsmittels wieder löslich ist (s. bei $Ga(OH)_3$). Aus diesen Lösungen kann das Hydroxyd durch Einleiten von CO_2 wieder gefällt werden. Es ist also Kohlensäure eine stärkere Säure als $Ga(OH)_3$.

2. Alkalicarbonate sowie auch $BaCO_3$ erzeugen weiße Niederschläge, wahrscheinlich von $Ga(OH)_3$, die im Überschuß des Fällungsmittels ziemlich löslich sind.(?)

3. Acetate geben infolge von Hydrolyse einen Niederschlag. Ist die Lösung alkalisch, so erzeugt Essigsäure einen Niederschlag, jedenfalls von $Ga(OH)_3$, der durch Kochen mit viel Essigsäure nicht gelöst wird.[1b])

4. H_2S gibt in saurer Lösung keinen Niederschlag. Bei Gegenwart von Zn, Ag, Cu, Mn, Fe oder As in essigsaurer oder weinsaurer Lösung wird jedoch das Gallium durch H_2S mitgefällt (s. bei Ga_2S_3).

5. $(NH_4)_2S$ gibt auch keinen Niederschlag, außer bei Gegenwart eines der in 4. genannten Metalle.

6. Sehr empfindlich ist die Reaktion mit $K_4Fe(CN)_6$ in saurer Lösung. Der weiße Niederschlag ($Ga_4[Fe(CN)_6]_3$?) ist in Wasser ziemlich löslich, in salzsaurer Lösung dagegen fast unlöslich. Erst durch Kochen mit einem großen Überschuß von Salzsäure wird etwas gelöst.[25]) Der Niederschlag ist meistenteils bläulich gefärbt, was aber auf Spuren von Eisen zurückzuführen ist. Mittels dieser Reaktion soll man noch 1 T. Ga auf 200000 T. H_2O nachweisen können.[20c])

7. Aus seinen Lösungen wird Gallium durch $Cu(OH)_2$ oder MnS fast quantitativ als Hydroxyd gefällt, selbst wenn die Lösung sehr verdünnt ist (bis auf $^1/_6$ mg pro 1 Liter). Bei MnS entsteht jedenfalls H_2S:

$$2GaCl_3 + 3MnS + 6H_2O = 2Ga(OH)_3 + 3MnCl_2 + 3H_2S,$$

oder in Ionenschreibweise:

$$2Ga^{\cdot\cdot\cdot} + 3MnS + 6H_2O = 2Ga(OH)_3 + 3Mn^{\cdot\cdot} + 3H_2S.$$

Offenbar ist $GaCl_3$ in wässriger Lösung so weitgehend hydrolytisch gespalten, d. h. erzeugt so viel $H^{\cdot}$-Ionen, daß das an sich schon relativ leichtlösliche Sulfid des Mn in Lösung gebracht wird; die S''-Ionen bilden mit den $H^{\cdot}$-Ionen undissoziierten H_2S, so daß die hydrolytische Spaltung des $GaCl_3$ mehr und mehr fortschreiten muß.

8. Zink fällt Gallium aus saurer Lösung nicht. Wird die Lösung neutralisiert, so scheidet sich $Ga(OH)_3$ in Flocken ab. Diese Reaktion soll auch sehr empfindlich sein. Sind andere Metalle in der sauren Lösung zugegen, die durch Zn fällbar sind, so wird ein Teil des Ga mitgerissen. Cadmium wirkt langsamer als Zink, und Eisen nur außerordentlich träge.

Die vorstehenden Angaben Lecoqs leiden fast durchweg an dem Mangel, daß die Fällungsform des Ga nicht festgestellt oder wenigstens nicht angegeben ist. Sie enthalten mancherlei, was zu Zweifeln Anlaß gibt. Näheres darüber findet man bei $Ga(OH_3)$ und Ga_2S_3.

Für weitere Reaktionen und quantitative Bestimmungsmethoden s. Classen.[56])

Schneller Nachweis in Mineralien.[52]) Um Mineralien auf Gallium schnell zu prüfen, verfährt man am besten nach Lecoq folgendermaßen: Man löst in Königswasser und behandelt in der Kälte mit Zn. Sobald die Entwicklung von H_2 schwächer wird, filtriert man den Niederschlag, in dem sich Pb, Cd, In, Tl, Ag, Hg, Se, As etc. befinden, ab, und kocht das Filtrat weiter mit Zn, bis eine weiße Trübung eintritt. Man filtriert ab, löst den Niederschlag in HCl auf, konzentriert soweit wie möglich und untersucht die Lösung spektralanalytisch. Das Spektrum ist sehr charakteristisch (die Hauptlinien sind $\lambda\lambda$ 4172,2 und 4033)[1]), und es sollen 10 g eines mäßig reichen Minerals genügend sein, um die Reaktion auszuführen.

Verbindungen.

Gallium bildet mit Vorliebe Verbindungen, in welchen es dreiwertig ist, doch sind Verbindungen des zweiwertigen Galliums bekannt. Diese sind Galliumchlorür, -bromür und -jodür, $GaCl_2$, $GaBr_2$, GaI_2, Galliumoxydul GaO und Galliumsulfat $GaSO_4$ (in Lösung). Ob Gallium auch einwertig auftreten kann, ist noch nicht sichergestellt.

Galliummonochlorid, GaCl. Dieser Körper ist noch nicht mit Sicherheit dargestellt worden. Nilson und Pettersson[36]) fanden bei der Destillation

des durch Einwirkung von HCl auf Ga erhaltenen Chlorids im CO_2-Strom, daß ein gelber Rückstand hinterblieb, in dem sie das Monochlorid vermuteten. Näheres ist nicht bekannt.

Galliumchlorür $GaCl_2$.[19a u. b, 21a, 36]) Es entsteht durch Erhitzen von Gallium in einem nicht zu starken Chlorstrom. Am besten verfährt man in der Weise, daß man nach einiger Zeit, bevor alles Ga von Chlor angegriffen ist, den Chlorstrom unterbricht und dann auf 200° erhitzt. Nilson und Pettersson erhielten es, indem sie $GaCl_3$ mit Ga erhitzten. Durch Destillation im Cl_2- oder N_2-Strom läßt sich das Produkt reinigen.[36])

Galliumchlorür bildet schöne, weiße, durchsichtige Kristalle, welche bei 164° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmelzen, die dann bei ca. 535° siedet. Es zeigt sehr leicht das Phänomen der Unterkühlung. Die Schmelze hält sich monatelang flüssig. Nilson und Pettersson[36]) bestimmten die Dampfdichte und erhielten folgende Zahlen (Luft = 1):

1000°—1100° D = 4,82
1300°—1400° D = 3,56.

Der theoretische Wert für $GaCl_2$ ist 4,859; der Körper verhält sich also bei 1000° noch normal und beginnt erst bei höherer Temperatur zu dissoziieren.

Die Kristalle sind sehr hygroskopisch und zerfließen an der Luft unter Entwicklung eines Gases (Wasserstoff) zu einem dicken, aber leicht beweglichen Sirup. Dieser Sirup löst sich unter Gasentwickelung in Wasser, zu welchem ein wenig HNO_3 zugesetzt wird, wieder auf. Läßt man Wasserdampf mit $GaCl_2$ sehr langsam in Berührung treten, so wird die Masse braun; mit mehr Wasser bilden sich dunkelbraune Flocken und es entweicht Gas. Schnell mit Wasser zusammengebracht, entstehen grauschwarze Flocken, natürlich auch unter starker Gasentwicklung. Schließlich wird der Körper weiß wie $Ga(OH)_3$. Es löst sich in der Mutterlauge durch Erhitzen auf 100° vollständig auf und Zusatz von mehr Wasser bedingt keine Trübung. Durch Ammoniak wird $Ga(OH)_3$ gefällt. Es handelt sich hier also wahrscheinlich um Oxychloride oder -chlorüre oder Verbindungen beider. Das Wasser wirkt dabei oxydierend.[20a]) Das Gas besteht größtenteils aus H_2, hat aber einen an H_2S erinnernden Geruch und scheint galliumhaltig zu sein. Vielleicht enthält es auch GaH_3, denn H_2S ist nicht vorhanden. Sollte sich GaH_3 bilden, so läge hier der Zerfall einer mittleren Oxydationsstufe in eine niedere und höhere vor, wie sie z. B. beim Zerfall der Cupro- und Mercuro-Ionen bekannt ist: $2Cu^{\cdot} = Cu + Cu^{\cdot\cdot}$. Die Lösung des grauen Körpers wirkt stark reduzierend.

Auch beim Auflösen von Ga in wenig konzentrierter HCl entsteht vermutlich das Chlorür, denn die Lösung gibt beim Verdünnen eine kräftige Gasentwicklung.

Jedenfalls ist das Verhalten des Galliumchlorürs von dem des Indiumchlorürs (s. d.) ganz verschieden.

Nach Hampe[59]) leitet geschmolzenes $GaCl_2$ die Elektrizität gut.

Galliumbromür, $GaBr_2$, wird in analoger Weise wie das Chlorür dargestellt. Der Körper ist wenig untersucht worden. Er läßt sich leicht unterkühlen und ist weniger flüchtig als das Chlorür. Das Bromür scheint aus farblosen Kristallen zu bestehen.

Galliumjodür, GaJ_2, entsteht in ähnlicher Weise wie das Bromür. Es scheint aus hellgelben Kristallen zu bestehen, die zu einer sehr flüchtigen roten

Flüssigkeit schmelzen. Wie das Chlorür und Bromür läßt es sich auch leicht unterkühlen. Rein ist es noch nicht erhalten worden.

Galliumoxydul GaO.[10]) Erhitzt man, nach Dupré, Ga_2O_3 zur Rotglut in einem Wasserstoffstrom, so entsteht eine graue Masse, welche der beim Erhitzen des Galliums in Luft entstehenden oxydischen Schicht ähnlich ist. Sie löst sich glatt in H_2SO_4 auf, ebenso in HNO_3 ohne Entwickelung roter Dämpfe (enthält also kein Metall), zu Lösungen mit stark reduzierenden Eigenschaften. Näheres ist über diesen Körper nicht bekannt.

Gallosulfat $GaSO_4$.[10]) Durch Auflösen von GaO in H_2SO_4 entsteht eine Lösung, die stark reduzierend wirkt. Chamäleonlösung wird sofort damit entfärbt. Mit $(NH_4)_2SO_4$ zusammengebracht, bildet es keinen Alaun. Der Körper ist nicht näher untersucht, auch nicht im festen Zustand dargestellt worden.

Galloion. Wie aus dem Vorstehenden, namentlich dem Verhalten des $GaCl_2$, ersichtlich, scheinen die Galloverbindungen sich nur in nichtionisiertem Zustande zu erhalten, ähnlich wie es Stanniverbindungen (z. B. $SnCl_4$) tun. Erzwingt man ihre Ionisation durch Verdünnung, so folgt das Galloion (analog dem Cupro-Ion) seiner offenbar starken Tendenz, in Galli-Ion und Metall überzugehen, gemäß der Gleichung

$$3Ga^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Ga^{\cdot\cdot\cdot} + Ga_{metall.}$$

Noch wahrscheinlicher ist die Analogie mit den Chromosalzen, die unter Entwicklung von Wasserstoff in die i-Stufe übergehen. Jedenfalls zeigen die Beobachtungen, daß das Reduktionspotential $Ga^{\cdot\cdot} \longrightarrow Ga^{\cdot\cdot\cdot}$ erheblich über dem des Wasserstoffs $H_2 \longrightarrow H^{\cdot}$ liegen muß.

Verbindungen des dreiwertigen Galliums.

Galliumwasserstoff GaH_3(?).[19a]) Entsteht vielleicht bei der Zersetzung des Chlorürs mit Wasser (s. o.).

Gallichlorid $GaCl_3$.[4d, 9b, 19a u. b, 36]) entsteht

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Gallium. Die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich und ist von Wärmeentwicklung begleitet. Am besten erhitzt man aber Ga in einem kräftigen Chlorstrom.
2. Durch Erhitzen von Ga im HCl-Strom. Das Gallium geht fast quantitativ in $GaCl_3$ über.[36])
3. Durch Auflösen von Gallium in konzentrierter HCl. Natürlich erhält man so nur die Lösung. Dieselbe erhält man auch
4. durch Auflösen von Oxyd oder Hydroxyd in HCl.

Das Chlorid läßt sich durch Destillation in einer N_2- oder Cl_2-Atmosphäre leicht rein erhalten. $GaCl_3$ bildet lange, weiße Kristalle, welche bei 75,5° schmelzen und bei 215°—220° sieden. Auch dieser Körper neigt zur Überschmelzung, aber nicht in demselben Maße wie $GaCl_2$. Ferner läßt sich die Flüssigkeit bis zu 240° überhitzen. Sie absorbiert trockene Gase und gibt sie beim Erstarren wieder ab. Die Lösung von Chlor in der Schmelze ist gelb.[19b]) Schon bei 60° besitzt es einen genügenden Dampfdruck, um sich zu verflüchtigen.[19a]) Die Dampfdichten bei verschiedenen Temperaturen wurden von Lecoq[19b]), von Friedel[19b]), von Friedel und Craffts[35]) und von Nilson und Pettersson[36]) bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Lecoqs Werte sind höher als die der anderen Forscher. Letztere stimmen aber miteinander ziemlich gut überein. Die theoretische Dichte für $GaCl_3$ ist 6,08, für Ga_2Cl_6 12,16 (Luft = 1). Wir sehen also,

daß der Dampf dicht über dem Siedepunkt größtenteils aus Doppelmolekeln besteht. Bei 600° sind fast nur einfache Molekeln vorhanden und bei höheren Temperaturen findet Dissoziation statt.

Werte für die Dichte des $GaCl_3$.

Temperatur	Methode von Dumas		Methode von V. Meyer	
	Lecoq	Friedel u. Crafts	Friedel	Nilson u. Pettersson
237°	—	11,73	—	—
273°	11,9	—	—	—
307°	—	10,61	—	—
357°	10,0	9,08	8,5	—
360°	—	—	—	8,84
377,6°	—	7,82	—	—
445°	7,8	—	6,6	6,11
606°	—	—	—	6,14
1000—1100	—	—	—	5,18

Die Dichte des flüssigen $GaCl_3$ bei 80° ist 2,36 (H_2O bei 80° = 1).[19a]) Nach Hampe[59]) ist das geschmolzene Salz fast Nichtleiter. $GaCl_3$ ist sehr hygroskopisch und raucht an feuchter Luft infolge von hydrolytisch abgespaltener HCl.

Es zerfließt durch Wasseranziehung unter Wärmeentwickelung zu einem Sirup, welcher bei gelindem Erwärmen zu einer amorphen Masse getrocknet werden kann. Diese Masse zieht wieder Wasser an und geht in eine nicht hygroskopische Gallerte über, die aber in Wasser löslich ist. Aus dieser Lösung scheiden sich mit der Zeit weiße, oktaedrische Kristalle von der Zusammensetzung $GaCl_3 \cdot 2Ga(OH)_3 \cdot 4H_2O$ [20a]) ab. Dieser Körper ist in H_2O und verdünnter HNO_3 unlöslich, in KOH dagegen leicht und in HCl langsam löslich.

Eine wässrige Lösung von $GaCl_3$ reagiert stark sauer und scheidet leicht infolge Hydrolyse Hydroxyd ab. Durch Lösen in HCl kann die Hydrolyse zurückgedrängt werden, doch trübt sich auch eine solche Lösung beim Erhitzen, um dann beim Erkalten wieder klar zu werden. Dampft man die HCl-Lösung ein und erhitzt dann auf 125°, so verliert man etwa 0,7 Proz. des vorhandenen Galliums durch Verflüchtigung des Chlorids.[34])

Als Halogenüberträger bei organischen Synthesen wirkt $GaCl_3$ ebenso wie $AlCl_3$.[38])

Gallibromid $GaBr_3$.[9b]) Brom wirkt in der Kälte auf Gallium ein, aber nicht so heftig wie Chlor. Es entstehen weiße, hygroskopische Kristalle, die schmelzbar und flüchtig sind. Der Siedepunkt ist höher als der des Chlorids.

Gallijodid GaJ_3.[9b]) Gallium und Jod wirken in der Kälte aufeinander nicht ein, sondern erst beim Erwärmen. Es entstehen dann farblose Kristalle, welche schmelzbar und weniger flüchtig als das Bromid sind. Der Siedepunkt ist höher als der des Jods und durch Destillation in einer Stickstoffatmosphäre läßt sich das Jodid vom Jod trennen. Die Kristalle sind hygroskopisch und werden beim Erhitzen zersetzt. Das geschmolzene Jodid löst Jod und wird dadurch rot gefärbt.

Gallihydroxyd $Ga(OH)_3$ oder $GaO(OH)$ ist die für das chemische Verhalten des Ga charakteristischste Verbindung. Infolge seines analog der Tonerde (s. d.) sehr kleinen Löslichkeitsprodukts verlangt es eine äußerst geringe OH'-Konzentration zu seiner Fällung, wird daher nicht nur durch starke und schwache Basen, sondern auch durch alle Salze schwacher Säuren, wie Carbonate, Bicarbonate, Sulfide, Borate, ja in heißer Lösung selbst Acetate, gefällt. Dahin gehören auch die Aufschlämmungen von $BaCO_3$ und MnS. Letzteres ist nicht etwa eine spezifische Reaktion des Ga, sondern tritt ebenso wie die anderen auch bei Al und anderen Metallen mit sehr schwer löslichen Hydroxyden auf. Ebenso wie $Al(OH)_3$ löst sich auch $Ga(OH)_3$ in den Lösungen starker Basen, indem es als Säure fungiert (s. $Al(OH)_3$, S. 80). Einen deutlichen Unterschied von $Al(OH)_3$ zeigt $Ga(OH)_3$ nach Lecoq durch seine erhebliche Löslichkeit in starken NH_3-Lösungen. Diese beruht vermutlich auf der Bildung eines komplexen Gallium-Ammoniak-Kations, wie es analog für Kupfer, Zink etc. festgestellt worden ist. Es ist nicht anzunehmen, daß die Auflösung des $Ga(OH)_3$ in merklichem Maße durch Bildung eines Ammonium-Gallats erfolgen könnte, da Ammoniak eine sehr schwache Base und $Ga(OH)_3$ sicher eine noch schwächere Säure ist. Ga würde sich also in dieser Hinsicht zwischen Zn und Al einordnen. $Ga(OH)_3$ ist ein weißer, gelatinöser Niederschlag.

Bei Gegenwart von Weinsäure werden Galliumsalze durch KOH resp. NaOH nicht gefällt. Es bildet sich dann offenbar wie bei Kupfer ein stark komplexes Anion.[19c)]

Über die Formel des Galliumhydroxyds ist nichts Definitives bekannt. Das Indiumhydroxyd (s. d.) scheint die Formel $In(OH)_3$ zu besitzen, aber ob dies bei Galliumhydroxyd auch der Fall ist, muß dahingestellt bleiben.

In Säuren löst sich das Hydroxyd natürlich unter Bildung von $Ga^{\cdots}$ leicht auf.

Gallioxyd Ga_2O_3.[10)] Gallium läßt sich durch Erhitzen in Luft nur oberflächlich und größtenteils zu Oxydul (s. o.) oxydieren. Das Oxyd erhält man durch Erhitzen des Nitrats, Sulfats oder Alauns.[7b u. 8)]

Galliumoxyd ist ein weißer, amorpher (?), nicht schmelzbarer Körper mit der spezifischen Wärme 0,1062 (0°—46°). Die Molekularwärme ist demnach 20,0.[16)] In Säuren, Kalilauge oder großem Überschuß von Ammoniak ist es wie das Hydroxyd löslich, verliert aber diese Eigenschaft beim starken Glühen wie auch Al_2O_3, Fe_2O_3 und fast alle Oxyde der Erdmetalle. Es muß dann mit $KHSO_4$ oder KOH geschmolzen werden, um in lösliche Form gebracht zu werden. Die Löslichkeit in Ammoniak ist bedeutend größer als die des In_2O_3 oder Al_2O_3; letzteres ist fast unlöslich.[4d)].

Beim Erhitzen im H_2-Strom scheint es etwas zu sublimieren, geht aber gleichzeitig in Oxydul über und dann beim stärkeren Erhitzen bis zu voller Rotglut in Metall. Diese Umsetzung soll jedoch keine vollständige sein, es bleibt, wohl infolge mangelhafter Berührung der beiden Phasen, immer etwas Oxyd oder Oxydul übrig.

Mischt man Ga_2O_3 mit 1 bis 5 Proz. Cr_2O_3, löst in H_2SO_4 auf, dampft ein und erhitzt im H_2-Strom, so entsteht ein hellgrüner Körper mit roter Fluoreszenz, über dessen Zusammensetzung nichts bekannt ist.[32 u. 33)]

Gallisulfid Ga_2S_3 (?).[4c, 19c)] Dieser Körper ist für sich noch nicht dargestellt worden. Weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung wird er

durch H_2S gefällt. Lecoq meint jedoch, daß er das Sulfid vielleicht erhalten hat, indem er H_2S in eine konzentrierte Lösung von $GaCl_3$, die mit Überschuß von Ammoniak und $(NH_4)_2S$ behandelt war, einleitete. Es entstanden so weiße Flocken, die aber doch wohl aus Hydroxyd bestanden.[52])

Bei Gegenwart gewisser anderer Metalle, wie z. B. Mn, Fe, Zn, As, Ag oder Cu, wird das Gallium aus alkalischer oder auch aus essigsaurer Lösung beim Einleiten von H_2S mitgerissen und zwar ziemlich vollständig.[20c]) Diese Fällung wird merkwürdigerweise durch Weinsäure nicht verhindert. Bei Gegenwart von Zinksalzen wird Ga durch H_2S zum größten Teil in den ersten Fraktionen des Niederschlags in essigsaurer Lösung und in den letzten in alkalischer Lösung mitgerissen. Da ZnS mit Ga_2S_3 gemischt weiß ist, so dürfen wir schließen, daß das Galliumsulfid auch weiß ist. Um für dieses eigentümliche Verhalten des Ga eine Erklärung zu geben, könnte man an die Bildung unlöslicher Ga-Salze komplexer Metall-Sulfosäuren denken. Eine Stütze für diese Auffassung läßt sich aber kaum anführen. Vielmehr wäre es äußerst befremdlich, daß ein Salz einer so komplexen Säure so gut wie unlöslich sein soll, und außerdem ist eine Neigung zur Bildung komplexer Anionen mit Schwefel beispielsweise beim Zn nicht vorhanden. Diese letztere Schwierigkeit fällt weg, wenn wir annehmen, daß das betreffende in der Lösung neben Ga befindliche Metall als Kation fungiert, Ga dagegen im komplexen Anion ist. Für ein solches Verhalten scheint eine analoge Verbindung beim Indium zu sprechen, doch ist eine ausreichende Erklärung für die Sulfidfällung wohl noch ausstehend. Sehr wahrscheinlich wird das Ga-Salz einfach mit dem Niederschlag des Metallsulfids mitgerissen, indem es mit ihm eine feste Lösung bildet. Am wahrscheinlichsten ist jedoch, daß hier Ga einfach als Hydroxyd infolge der Hydrolyse dieser Sulfide ausfällt, wie dies oben vom MnS (s. S. 372) besprochen wurde.

Gallisulfat[1b, 4d]), $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (?).

Entsteht bei der Auflösung von Galliumoxyd, -hydroxyd oder Metall in Schwefelsäure. Aus der Lösung kann es durch langsames Eindampfen oder aus konzentrierter Lösung durch Ausfrieren in Form von glänzenden, weißen Lamellen oder Sternen, die beim Angreifen weich erscheinen, erhalten werden. Es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser sehr löslich; auch in 60prozent. Alkohol löst es sich auf.[1b]) In Äther ist es unlöslich. Eine konzentrierte wässrige Lösung ist sirupartig. Dampft man bis zur Trockne ein und erhitzt, so entweichen weiße Dämpfe, die aber nicht SO_3 sind, da der zurückbleibende Körper seine Löslichkeit nicht eingebüßt hat. Es ist daher wahrscheinlich $Ga_2(SO_4)_3$ selbst flüchtig. Über den Wassergehalt der Kristalle ist nichts bekannt. $Al_2(SO_4)_3$ kristallisiert mit $18H_2O$ und $Ga_2(SO_4)_3$ wird wohl dieselbe Zahl Molekeln enthalten. Die spezifische Wärme ist 0,146 (0^0—46^0).[16])

Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich basisches Salz ab, welches aber beim Erkalten wieder in Lösung geht. Diese Abscheidung wird durch Wein- oder Essigsäure verhindert. Es handelt sich hier um Hydrolyse, die durch Erwärmen gesteigert, durch die Ionen der Essigsäure aber zurückgedrängt wird, während die Weinsäure außerdem mit den $Ga^{\cdots}$-Ionen zur Komplexbildung zusammentritt. Erhitzt man bis zur Rotglut, so geht das Sulfat quantitativ in Oxyd Ga_2O_3 über.[7b, 8]) Mit $(NH_4)_2SO_4$ bildet es einen Alaun (s. u.).

Gallinitrat $Ga(NO_3)_3$. Um das Nitrat zu erhalten, wird Ga in konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung eingedampft. Es entsteht dann ein Sirup, der im Exsikkator zu einer weißen, zerfließlichen Masse erstarrt. Durch Er-

hitzen im Luftstrom bei ca. 40° kann das wasserfreie Salz erhalten werden. Über die Eigenschaften ist wenig bekannt. Beim Erhitzen schmilzt es, bei 110° fängt es schon an, sich zu zersetzen und bei 200° geht es quantitativ in reines Oxyd über.[7b, 8])

Galliferrocyanid. Obgleich dieser Körper eigentlich an dieser Stelle nicht zu behandeln ist (vgl. Band VIII), möge er doch zur Charakteristik des Ga hier kurz angeführt werden. Galliumferrocyanid entsteht als weißer Niederschlag, wenn man zu einer Ga-Lösung $K_4Fe(CN)_6$ zusetzt. Der Körper ist fast immer etwas blau gefärbt, weil ihm Spuren von Berliner Blau beigemengt sind. Er ist in Wasser löslich, in salzsaurer Lösung dagegen unlöslich.[19b]) Beim Kochen mit einem großen Überschuß von HCl wird jedoch ein wenig gelöst. Erhitzt man den Körper bis zur hellen Rotglut, so geht er in ein Gemisch von Ga_2O_3 und Fe_2O_3 über.

Komplexsalze.

Das einzige in festem Zustande dargestellte Komplexsalz ist der Alaun. Es existieren aber Beobachtungen, die für die Existenz von anderen Komplexen sprechen.

Komplexe des Galliumsulfids. (?)

Wie beim Sulfid erwähnt, wird dies unter Umständen aus den Lösungen mitgerissen, wenn andere Salze gegenwärtig sind. Beim Indium sind die Verbindungen von der Form $M_2{}^I \cdot [In_2S_3 \cdot S'']$ bekanntlich im festen Zustand isoliert worden. Die Existenz solcher Komplexe beim Gallium ist jedoch (s. o.) sehr fraglich.

Komplexe mit Weinsäure.[19c]) Da Galliumsalze bei Gegenwart von Weinsäure durch KOH nicht gefällt werden, so ist es wahrscheinlich, daß es sich hier um Komplexbildung handelt, und zwar muß der Komplex sehr beständig sein, wie es auch gemäß der geringen Elektroaffinität des Galliums zu erwarten ist. Man wird an Aluminium erinnert, welches dasselbe Verhalten zeigt.

Aus Weinsäurelösung ist jedoch das Sulfid durch H_2S noch fällbar, wenn andere Metalle in der Lösung zugegen sind. Es sind also noch genug $Ga^{\cdots}$-Ionen vorhanden, um das Löslichkeitsprodukt des Ga_2S_3 resp. das des Komplexes (s. d.) zu erreichen. Auch diese Tatsache bedarf wohl noch einer genaueren Prüfung. Wahrscheinlich fällt nur Hydroxyd aus.

Galliumalaun $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.[1b, 4d, 19c]) Durch Neutralisation einer Lösung von $Ga_2(SO_4)_3$ in H_2SO_4 mit Ammoniak oder Mischung von $Ga_2(SO_4)_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$ und langsames Eindampfen entstehen schöne farblose Oktaeder oder Würfel, die ohne Einfluß auf polarisiertes Licht sind. Die Kristalle sind mit den Alaunen isomorph, und eine Lösung von gewöhnlichem Alaun wird durch ein Kriställchen des Galliumalauns zum Kristallisieren gebracht — ein bestimmter Beweis für die Isomorphie. Hartley und Ramage[45]) haben Ga in einigen gewöhnlichen Alaunen nachweisen können — ebenfalls ein Beweis für die Isomorphie. In Wasser und verdünntem Weingeist ist es löslich und zwar ungefähr in demselben Verhältnis wie der gewöhnliche Ammoniumaluminiumalaun. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz ab, und es bleibt fast kein Gallium in der Lösung. Die Fällung wird durch Essigsäure verhindert.[1b]) War die Lösung konzentriert, so löst sich der Niederschlag beim Erkalten wieder auf. Es handelt sich hier wieder um Hydrolyse, die durch Essigsäure zurückgedrängt wird.

Vergleich der Eigenschaften des Galliums mit denen des Ekaaluminiums.

Mendelejeff hat in seiner allgemein bekannten Abhandlung über das periodische System aus dem Jahre 1871[57]) folgende Eigenschaften für Ekaaluminium vorausgesagt: At.-Gew. 68, spez. Gew. 6,0, At.-Vol. 11,5. Es wird flüchtige organometallische Verbindungen sowie wasserfreie Chlorverbindungen geben, jedoch mehr saure Eigenschaften besitzen als Ekabor (Scandium). Das Metall muß leicht aus seinen Verbindungen durch Reduktion mit Kohle oder Natrium zu erhalten sein. Die Schwefelverbindung wird in H_2O unlöslich sein und durch Schwefelammon gefällt werden. Nach der Entdeckung des Galliums hat Mendelejeff eine weitere Abhandlung[2]) veröffentlicht, in der weitere Eigenschaften angegeben waren. Er sagte über Ekaaluminium folgendes: At.-Gew. 68, Oxyd El_2O_3, Salze ElX_3. Das Chlorid wird flüchtiger sein als $ZnCl_2$. Das Sulfid oder Oxysulfid sollte durch H_2S fällbar und in Schwefelammon unlöslich sein. Das Metall wird leicht durch Reduktion erhalten werden und die Dichte 5,9 besitzen. Es wird bei niedriger Temperatur schmelzen und von der Luft nicht angegriffen werden. Bei hohen Temperaturen wird es Wasser zersetzen. Das Metall wird nur langsam durch Säuren und Alkalien angegriffen werden. Das Oxyd wird das spez. Gew. 5,5 besitzen und in starken Säuren löslich sein. Es wird neutrale, nicht aber saure Salze bilden. Der Alaun wird löslicher und nicht so leicht kristallisierbar wie der entsprechende Aluminiumalaun sein. Die Basizität des Oxyds wird größer sein als die des Al_2O_3 und kleiner als die des ZnO. Die Eigenschaften der Salze werden zwischen denen des Al und In liegen. Die Entdeckung mittels des Spektroskops ist zu erwarten.

Folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht zwischen vorausgesagten und festgestellten Eigenschaften.

Ekaaluminium.	Gallium.
At.-Gew. ca. 68.	At.-Gew. 69,9.
Spez. Gew. 6,0.	Spez. Gew. 5,94.
At.-Vol. 11,5.	At.-Vol. 11,75.
Spez. Gew. des Oxyds 5,5.	Spez. Gew. des Oxyds 3,86.
Schmelzpunkt niedrig.	Schmelzpunkt 30,15.
Luftbeständig.	Luftbeständig.
Wird einen Alaun bilden.	Bildet einen Alaun.
Siedepunkt des Chlorids niedriger als $ZnCl_2$.	Siedepunkt $GaCl_3$ 215° bis 220° ($ZnCl_2$ ca. 730°).
Metall leicht durch Reduktion zu erhalten.	Ga_2O_3 läßt sich in H_2-Strom reduzieren, aber nicht sehr leicht. Ist elektrolytisch abscheidbar, also E.P.$<H_2$.
Sulfid durch H_2S fällbar.	Sulfid wird durch H_2S nicht gefällt.

Im allgemeinen stimmen die Eigenschaften des Galliums mit denen des Ekaaluminiums ziemlich gut überein. Einige Differenzen sind aus obiger Zusammenstellung ersichtlich. Noch zu bemerken ist, daß Ga in seinen Eigenschaften nicht immer zwischen Al und In liegt, z. B. Al ist dehnbar, Indium sehr weich, Gallium aber hart. Al_2O_3 löst sich kaum in Ammoniak, In_2O_3 ist unlöslich, Ga_2O_3 dagegen ziemlich löslich. Auch die Fällung der Lösungen durch Na_2CO_3 (vgl. S. 372) ist nicht ganz im Einklang mit dem periodischen System.

Austrium.

Das von Linnemann[30]) entdeckte Austrium scheint nichts anderes als Gallium gewesen zu sein.[31]) Das von Przibram[49]) aus demselben Mineral — Orthit — isolierte Element scheint jedoch — wenn auch galliumhaltig — einige unbekannte Spektrallinien aufzuweisen. Für dieses neue Element will Przibram den Namen Austrium beibehalten. Es soll ein Atomgewicht von 170 bis 175 besitzen und bei der Elektrolyse einer essigsauren Lösung bräunliche, glänzende Kriställchen an der Kathode liefern. Im reinen Zustand ist es noch nicht erhalten worden.[58]) Die nähere Untersuchung dieses Körpers dürfte von großem Interesse sein.

Literatur.

1875.

1) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **81**, (a) 493, (b) 1100, 1875.
2) D. Mendelejeff, C. R. **81**, 969, 1875.

1876.

3) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **82**, (a) 162, (b) 1036, (c) 1098, 1876.
4) Derselbe, C. R. **83**, (a) 611, (b) 636, (c) 663, (d) 824, (e) 1044, 1876.
5) Delachanel und Mermet, Bull. (II) **25**, 197, 1876.

1877.

6) Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. (V) **10**, 100, 1877.

1878.

7) Derselbe, C. R. **86**, (a) 756, (b) 941, (c) 1240, 1878.
8) Derselbe, Bull. (II) **29**, 385, 1878.
9) Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch, C. R. **86**, (a) 475, (b) 577, 1878.
10) Dupré, C. R. **86**, 720, 1878.
11) Berthelot, C. R. **86**, 786, 1878.
12) Regnault, C. R. **86**, 1457, 1878.

1879.

13) Lockyer, C. R. **89**, 524, 1879.
14) Jungfleisch, Bull. (II), **31**, 50, 1879.
15) Liveing und Dewar, Proc. Roy. Soc. **28**, 471, (Spektrum) 1879.

1880.

16) Nilson und Pettersson, C. R. **91**, 232, 1880.
17) Cornwall, Am. Ch. J. **2**, 44 und Chem. Ztg. **4**, 44, 1880.
18) Schucht, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **39**, 121 und Chem. News, **41**, 280, 1880.

1881.

19) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **93**, (a) 294, (b) 329, (c) 815, 1881.

1882.

20) Derselbe, C. R. **94**, (a) 695, (b) 1154, (e) 1227, (d) 1439, (e) 1625, 1882.
21) Derselbe, C. R. **95**, (a) 18, (b) 157, (c) 410, (d) 503, (e) 703, (f) 1192, (g) 1332, 1882.

1883.

22) Derselbe, C. R. **96**, (a) 152, (b) 1696, (c) 1838, 1883.
23) Derselbe, C. R. **97**, (a) 66, (b) 142, (c) 295, (d) 521, (e) 623, (f) 730, (g) 1463, 1883.

1884.

24) Derselbe, C. R. **98**, (a) 711, (b) 781, 1884.
25) Derselbe, C. R. **99**, 526, 1884.
26) Derselbe, Ann. chim. phys. (VI), **2**, 176, 1884.

1885.

27) Derselbe, C. R. **100**, 701, 1885.
28) Ehrlich, Chem. Ztg. **9**, 78, 1885.
29) Kunert, Chem. Ztg. **9**, 1826, 1885.

1886.

30) E. Linnemann, Monatsh. f. Chem. **7**, 121, 1886.
31) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **102**, 1436, 1886.

1887.

32) Derselbe, C. R. **104**, (a) 333, (b) 1585, 1887.
33) Derselbe, C. R. **105**, 1228. 1887.
34) Derselbe, Ann. chim. phys. VI, II, 429, 1887.

1888.

35) Friedel und Craffts, C. R. **107**, 306, 1888.
36) Nilson und Pettersson, C. R. **107**, 527, 1888.

1889.

37) Bartlett, Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 896, 1889.
38) Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. (II) **35**, 391, 1889.
39) Ramsay, Journ. Chem. Soc. **55**, 521, 1889.

1892.

40) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **114**, 815, 1892 (Spektrum).

1893.

41) Gladstone, Chem. News **67**, 94, 1893.
42) Wilde, Proc. Roy. Soc. **53**, 369, 1893 (Spektrum).

1896.

43) Gladstone, Proc. Roy. Soc. **60**, 140, 1896.
44) Hartley und Ramage, Proc. Roy. Soc. **60**, 35 u. 393, 1896.

1897.

45) Dieselben, Proc. Chem. Soc. **13**, 11 u. Journ. Chem. Soc. **71**, 533, 1897.
46) Dieselben, Journ. Chem. Soc. **71**, 547, 1897.

1899.

47) Dieselben, Astrophys. Journ. **9**, 214, 1899 (Spektrum).
48) Jewell, Astrophys. Journ. **9**, 229, 1899 (Spektrum).
49) Hartley und Ramage, Proc. Roy. Dub. Soc. **8**, 703, 1899.

1900.

50) Przibram, Monatsh. f. Chem. **21**, 148, 1900.

1905.

51) Rimatori, Chem. Centralbl. I, 1370, 1904 und II, 644 (1905).

52) Zusammenfassende Aufsätze vom Entdecker in Frémys Encyclopédie chimique, Tome 3, Cahier 5, S. 201—222 und Literaturangabe No. 6.
53) Mineral-Industry, Band 10, S. 565.
54) Rudorf, Das periodische System, 1904, S. 242 und 248.
55) W. Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chemie, S. 738.
56) A. Classen, ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, 679—693 (1901).
57) Lieb. Annal. Suppl.-Band **8**, 133, und Ostwalds Klassiker, No. **68**.
58) Ztschr. f. Elektrochemie **8**, 866 (1903).
59) W. Hampe, Jahresb. I, 388 (1888).

Rudorf.

Indium. In.

Atomgewicht des Indiums.

In = 114,8.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Indium besitzt drei verschiedene H-Äquivalente. Das von der Verbindungsform InX abgeleitete ist = 115, das von der Form InX_2 abgeleitete ist = 78,6 und das der am meisten vorkommenden Form InX_3 entsprechende ist = 38,3. Wir nehmen das erste Äquivalent und das zweifache Multiplum des zweiten sowie das Dreifache des dritten Äquivalents, also eine Zahl von der Größenordnung 115 als das Atomgewicht an, denn dasselbe steht im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro. Die kleinste in dem normalen Doppelvolum des Dampfes seiner flüchtigen Verbindungen enthaltene Menge Indium beträgt 115.

Soweit das Indium vom physikalisch-chemischen Standpunkte studiert wurde, wissen wir, daß es in wässrigen Lösungen als Kation $In^{\cdots}$ auftritt, doch tritt gleichzeitig Hydrolyse ein.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit. Für das metallische Indium wurde die normale Atomwärme 6,42—6,53 gefunden.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus. Die Alaune der Elemente der Untergruppe: Al, Ga, In, Tl sind isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz. Die Eigenschaften des Indiums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 115 eines in der Gruppe III, siebente Reihe (III—7) stehenden Elements. Bevor dies erkannt wurde, nahm man das Atomgewicht In = 78 an und schrieb sein jetziges Trioxyd InO, sein Trichlorid $InCl_2$, als Analoga der Zinkverbindungen.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Für das Indium liegen mehrere Atomgewichtsbestimmungen vor, von denen aber keine einzige einwandfrei ist.

1. Reich und Richter[1]), 1864. Die Entdecker des Indiums bestimmten das Atomgewicht in der Weise,

a) daß sie gewogene Mengen des Metalls in Salpetersäure lösten, die Lösung mit Ammoniak fällten und das geglühte Oxyd In_2O_3 wogen. 0,5135 g In gaben 0,6243 g In_2O_3, woraus In = 111,2 und 0,699 g In gaben 0,8515 g In_2O_3, woraus In = 110,0. Die Verfasser geben der höheren Zahl den Vorzug.

b) Eine ungewogene Menge nasses Sulfid gab bei der Oxydation und Fällung mit NH_3 0,2105 g In_2O_3 und 0,542 g $BaSO_4$, woraus In = 112,0.

2. Winkler[2]), 1865. Das Metall wurde in Salpetersäure gelöst, das Nitrat eingedampft und zu Oxyd verglüht. Drei Versuche wurden ausgeführt mit 0,5011—0,6661 g In, welche 0,6126—0,8144 g In_2O_3 lieferten. Daraus folgt In = 107,76 (Minimum 107,62, Maximum 107,87).

3. Winkler[3]), 1867. Die Bestimmung geschah nach zwei Methoden.

a) Gewogene Mengen Indiummetall wurden in eine Lösung von Natriumgoldchlorid gebracht und das gefällte Gold gewogen. Durch 0,4471 bis 0,8445 g In wurde 0,8205—1,4596 g Au gefällt. Daraus folgt In = 114,03 (Minimum 113,95, Maximum 114,10).

b) Indiummetall wurde durch Oxydation mittels Salpetersäure und durch nachheriges Glühen in das Oxyd umgewandelt. Aus 1,015 und 1,124 g In wurde 1,2291 und 1,3616 g In_2O_3 erhalten. Daraus folgen die Atomgewichte In = 113,78 und 113,53. Infolge der Okklusion müssen diese Zahlen zu klein sein. Ferner wurde 0,6376 g Indium in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Hydroxyd gefällt, welches beim Glühen 0,7725 g In_2O_3 lieferte. Daraus folgt In = 113,44.

Das Mittel aller drei Bestimmungen ist In = 113,58.

4. Bunsen[4]), 1870. Durch Umwandlung von 1,0592 g Indiummetall in das Oxyd wurde 1,2825 g In_2O_3 erhalten. Daraus folgt In = 113,84. Bei dieser Gelegenheit bewies Bunsen, daß dem Indium das neue Atomgewicht, gleich $^3/_2$ des alten, zukommt.

5. Thiel[5]), 1904. Nachdem sich durch 34 Jahre niemand mit einer Atomgewichtsbestimmung des Indiums beschäftigt hatte, trat Thiel an das Problem heran und machte weitgehende Vorbereitungen, um das Atomgewicht nach modernen Methoden zu bestimmen.

a) Elektrolytisch gewonnenes, reines Indiummetall wurde in Salpetersäure gelöst und der Eindampfrückstand im elektrischen Widerstandsofen auf 1000° bis zum konstanten Gewicht erhitzt und das Oxyd gewogen. Diese Vorversuche ergaben In = 113,7; 114,1; 113,9; 114,5; 114,9. Weitere exaktere nach dieser Methode ausgeführte Versuche zeigten, daß es nicht möglich ist, bei 1000° zu einem konstanten Gewicht des Indiumoxyds zu gelangen. Sechs Versuche ergaben die Werte: In = 113,73—114,01; 113,86: 113,45; 113,42; 113,76; 113,77. Es sind dies aber nur Zufallswerte, die mit zwei in entgegengesetzter Richtung wirkenden Fehlern behaftet sind. Die Okklusion von Gasen (N, O usw.) im Oxyd macht es schwerer und das Atomgewicht wird kleiner, die Flüchtigkeit des Oxyds bei höheren Temperaturen führt zu einem höheren Atomgewicht. Das beweisen zwei weitere Werte: In = 115,0 bis 115,6 und 114,79—114,93, die mit kleineren Mengen Metall ausgeführt wurden. Diese Methode wurde einstweilen verlassen.

b) Die Überführung des Metalls in das Trichlorid scheint nicht zu einem oxydfreien Präparat zu führen und ergab die zu hohe Zahl

In = 115,44 resp. 115,36.

c) Die Überführung des Metalls in das Trijodid gelingt nur unter teilweiser Jodabspaltung und Bildung niederer Jodide und ergab die zu hohe Zahl In = 115,31. Weitere negative Versuche siehe in der Originalabhandlung.

d) Analyse des Indiumtrichlorids. In eine Vorlage sublimiertes Indiumtrichlorid wurde in Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuß einer gewogenen Lösung von (käuflichem?) Silbernitrat gefällt. Das erhaltene Chlorsilber wurde nicht gewogen, sondern der Verfasser ermittelte die Menge Chlorsilber (**A**), welche aus einer gewogenen Menge der obigen Silbernitrat-

lösung erhalten wird, wusch das aus der Lösung des gewogenen Indiumchlorids gefällte Silberchlorid mit Wasser aus, bis das Volum des Filtrats ca. 500 cm^3 erreichte und fällte aus dem Filtrat das überschüssige Silber als Chlorsilber (**B**). Aus der Differenz **A** — **B** = **C** berechnet Verfasser die durch die drei Atome des Chlors im Indiumchlorid gefällte Menge Chlorsilber. Diese Differenzbestimmung muß für eine moderne Atomgewichtsbestimmung als nicht besonders geeignet erklärt werden. Ihr Hauptfehler besteht aber darin, daß das Chlorsilber in Wasser bedeutend löslich ist. Flockiges, nicht stark geschütteltes Chlorsilber kann sich leicht in einer Menge von 5 mg in 500 Wasser lösen, man findet deshalb **C** zu klein und das Atomgewicht des Indiums zu hoch. Um eine Idee davon zu geben, wie weit dieser Fehler das Atomgewicht beeinflussen kann, habe ich die Daten des Verfassers mit den neuen Atomgewichten: Ag = 107,92 und Cl = 35,47 umgerechnet. Ohne Berücksichtigung des angeführten Fehlers ergibt sich statt der mit den alten Atomgewichten von Thiele berechneten Mittelzahl In = 115,05 die neue Zahl In = 115,01, aber unter Berücksichtigung des Fehlers wird die Chlorsilbermenge **C** um 0,005 größer und das Atomgewicht sinkt auf In = 114,90 herunter. Die Gewichte sind auf das Vakuum korrigiert.

$InCl_3$ g	AgCl gef.	AgCl korr.	Atomgew. In gef.	Atomgew. In korr.
5,0194	9,7526	(9,7576)	114,99	(114,87)
4,7049	9,1401	(9,1451)	115,02	(114,90)
5,7067	11,0862	(11,0912)	115,02	(114,92)
5,4075	10,5055	(10,5105)	115,01	(114,91)
		Mittel:	115,01	(114,90)

e) Analyse des Indiumtribromids. Sublimiertes Indiumtribromid wurde in Wasser gelöst, mit einer gewogenen Menge einer Silbernitratlösung im geringen Überschuß gefällt und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Bromsilbers wurde im erhaltenen Filtrat das überschüssige Silber als Chlorsilber gefällt. Die sich aus der Differenz ergebende Chlorsilbermenge **C** (siehe d) wurde auf Bromsilber umgerechnet. Ich habe die Resultate des Verfassers mit Ag = 107,92 und Br = 79,955 umgerechnet, doch sind dieselben nicht auf das Vakuum korrigiert.

$InBr_3$ g	AgBr	Atomgew. In =
8,9040	14,1531	114,77
8,2140	13,0512	114,91
9,4016	14,9422	114,82
		Mittel: 114,83.

Da das Bromsilber in Wasser nur äußerst schwer löslich ist, so kann man annehmen, daß die berechneten Gewichte desselben der Wahrheit viel näher liegen als die analogen Gewichte des Chlorsilbers **C** bei der Analyse des Chlorids. Es ist auffallend, daß das mit Hilfe einer ziemlich willkürlich hoch gewählten Korrektion aus dem Chlorid berechnete Atomgewicht In = 114,90 dem aus dem Bromid direkt abgeleiteten In = 114,83 ungemein nahe kommt und dies scheint mir für die Berechtigung einer Korrektion in der angeführten Richtung zu sprechen, wenn auch beide Methoden an dem Übelstande leiden, nur „sehr indirekt“ zu sein.

Aus diesem Grunde muß ich der aus dem Bromid abgeleiteten Zahl In = 114,83 vor der aus dem Chlorid abgeleiteten entschieden den Vorzug geben.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht In =
Reich und Richter	1864	$2In : In_2O_3$	111,2
		$In_2S_3 : In_2O_3 : 3BaSO_4$	112,0
Winkler	1865	$2In : In_2O_3$	107,8
	1867	$In : Au$	114,03
--		$2In : In_2O_3$	113,58
Bunsen	1870	$2In : In_2O_3$	113,84
Thiel	1904	$2In : In_2O_3$	113,4—115,6
		$In : InCl_3$	115,4
		$In : InJ_3$	115,3
		$InCl_3 : 3AgCl$	115,01
		(korrigiert ca.	114,9)
		$InBr_3 : 3AgCl : 3AgBr$	114,83

Da augenblicklich mehrere Chemiker mit einer Neubestimmung des Atomgewichts des Indiums beschäftigt sind, so nehme ich bis auf weiteres und aus den oben angeführten Gründen die aus dem Indiumbromid abgeleitete Zahl

$$In = 114{,}8 \text{ (III)}$$

als Atomgewicht an, mit einer Unsicherheit von möglicherweise einigen Einheiten in der ersten Dezimalstelle. Die internationale Atomgewichtskommission nimmt In = 115 an.

1) Reich und Richter, Journ. prakt. Chem. **92**, 480.
2) Winkler, Journ. prakt. Chem. **94**, 1.
3) Winkler, Journ. prakt. Chem. **102**, 280.
4) Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 28.
5) Thiel, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 280—335.

Brauner.

Vorkommen. Ein selbständiges Indiummineral ist nicht bekannt; das Indium kommt nur in Begleitung des Zinks in der Natur vor und zwar als Sulfid in einigen Blenden. Die Entdecker — Reich und Richter[1, 8]) — fanden es in zwei Freiberger Erzsorten, die größtenteils aus Zinkblende, Bleiglanz, Arsen- und Schwefelkies bestanden. Die Blende der Grube Himmelfahrt enthält etwas weniger als 0,1 Proz. Indium. Winkler[4]) erhielt aus 590,6 g Freiberger Zink 0,321 g Indiumoxyd, somit enthielt diese Zinkprobe etwa 0,04 Prozent Indium. Kachler[8]) fand beträchtliche Mengen Indium in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald (Böhmen) und Böttger[11]) im Ofenrauch der Zinkröstöfen auf Juliushütte bei Goslar (ca. 0,1 Proz.). Hoppe-Seyler[14]) fand Indium in einem Wolframmineral unbekannter Herkunft (122,6 g Mineral ergaben 0,028 g Indiumoxyd, woraus sich ein Indiumgehalt von etwa 0,02 Proz. berechnet), und in einem Wolframit von Zinnwald. Atkinson[59]) untersuchte einige andere Wolframerze, fand aber, daß nur der Wolframit von Zinnwald, der auch zinkhaltig ist, Indium enthält. Hübnerit, Scheelit aus Böhmen und Neu-Zeeland und Wolframit aus Cornwall enthielten alle weder Indium noch Zink. Hieraus darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß der Wolframit von Zinnwald blendehaltig ist und daß das Indium ein Begleiter des Zinks ist. Delachanel und Mermet[33]) fanden 0,05 g Indium in 10 kg Zink unbekannter Herkunft (also 0,0005 Proz.). Tanner[30]) konnte Indium in

zwei Sorten Smithsonit aus Südwest-Virginien und Ost-Tenessee nachweisen, aber nur spurenweise. A. u. D. Denegri[37]) empfahlen als Ausgangsmaterial für Indium eine Galmeisorte von Oneta. Der Christophit von Breitenbrunn in Sachsen enthält nach Winkler[17]) 0,0062 Proz. Indium. Nach einer Angabe von Rössing[2b]) hat Cornwall[2a]) Indium in verschiedenen amerikanischen Blenden gefunden. In neuerer Zeit haben Hartley und Ramage[57]) eine ganze Reihe Mineralien auf Indium geprüft. Von den 169 untersuchten Mineralien enthielten 30 Indium, darunter ein spanisches Manganerz. Thiel[73]) fand in dem Zementkupfer der Vitriolsiederei zu Oker 0,13 Proz. Indium. Diese Quelle eignet sich jedoch nicht zur Darstellung von Indium, da die Auflösung des Cu und In in HNO_3 sehr kostspielig ist. Ferner fand Thiel in dem Bleirauch der Clausthaler Hütte 0,2 Proz. Indium. Spätere Proben enthielten jedoch kein Indium, wohl infolge einer Abänderung des Schmelzverfahrens. In allerneuester Zeit ist Indium auch in acht verschiedenen sardinischen Blenden, in zweien davon von Gallium begleitet, gefunden worden. Eine Sorte enthielt 0,0243 Proz. In (Rimatori[76]). Der größte Teil des heute im Handel befindlichen Indiums stammt wohl aus Erzen des Unterharzes. Auf der Pariser Ausstellung 1867 wurden zwei Barren Indium mit einem Gesamtgewicht von 500 g ausgestellt.[16])

Geschichte der Entdeckung[1]): Im Jahre 1863 prüften Reich und Richter, wie schon erwähnt, zwei Freiberger Erze auf das kurz vorher (1861) von Crookes entdeckte Thallium. Letzteres Metall besitzt eine sehr charakteristische grüne Linie im Spektrum; daher untersuchten Reich und Richter den Rückstand, in dem sie das Thallium vermuteten, spektroskopisch. Sie fanden jedoch keine Spur der grünen Linie, sondern eine bisher unbekannte indigblaue Linie. Es gelang ihnen, das Element, für welches diese Linie charakteristisch war, zu isolieren, und nach der Farbe seiner Hauptspektrallinien nannten sie es Indium. Das Indium besitzt für das periodische System großes Interesse, weil Mendelejeff aus dem System schließen konnte, daß es nicht, wie ursprünglich angenommen, zweiwertig, sondern dreiwertig, analog dem Aluminium, sei. Man nahm an, das Oxyd habe die Formel InO, das Chlorid $InCl_2$. Das Äquivalentgewicht war zu ca. 38 bestimmt, daher das Atomgewicht $2 \times 38 = 76$. Mit diesem Atomgewicht paßte es in das System nicht hinein, da es sonst zwischen Arsen und Selen stehen müßte. Hier aber war erstens kein Platz frei, und zweitens berechtigte sein chemisches Verhalten nicht zu einer solchen Stelle. Mendelejeff nahm daher an, das Chlorid sei $InCl_3$, das Oxyd In_2O_3, also das Atomgewicht $3 \times 38 = 114$. Bunsens[24]) Bestimmung der spezifischen Wärme ergab für 0^0—100^0 den Wert 0,057, Mendelejeff[22]) fand 0,055. Aus dem Mittelwert 0,056 berechnet sich nach dem Dulong-Petitschen Gesetz das Atomgewicht $\frac{6{,}2}{0{,}056} = 110$, was dem Wert 114 genügend nahe steht, um einen Beweis für die Dreiwertigkeit des Indiums zu bilden. Auch Lothar Meyer zeigte, daß das Indium nur, wenn es als dreiwertig aufgefaßt wird, in seine Atomvolumkurve hineinpaßt. Kurz darnach ist es Rößler[28]) gelungen, einen den gewöhnlichen Alaunen isomorphen Ammoniumindiumalaun darzustellen. In neuester Zeit haben Chabrié und Rengade[61]) auch Cs- und Rb-Indiumalaune dargestellt. Später[62]) bestimmten sie nach der Siedepunktsmethode das Molekulargewicht des von ihnen dargestellten Acetyl-Aceton-Indiums — $[(CH_3—CO)_2 = CH]_3In$ — in Äthylenbromid-Lösung zu 405. Die obige

Formel verlangt 411. Einen anderen interessanten Beweis lieferte Benoist[64]), indem er die Durchlässigkeit der letztgenannten Indiumverbindung für X-Strahlen untersuchte. Sachs[70]) hat die Kristallform des Indiums bestimmt, und gefunden, daß es mit Aluminium und Gallium isomorph ist. Es herrscht daher kein Zweifel, daß das nach dem periodischen System korrigierte Atomgewicht das richtige ist, und daß Indium ein dreiwertiges, dem Aluminium analoges Element darstellt. Um aus den vor dem Jahre 1871 angegebenen Formeln, in denen Indium als zweiwertiges Element angenommen wurde, die heute gültigen zu erhalten, multipliziert man mit 3 und setzt In_2 statt In_3. Winkler gibt Wasser als HO, das Anhydrid der Salpetersäure als NO_5 usw. an, was ebenfalls entsprechend geändert werden muß; z. B. Nitrat nach Winkler: $InO \cdot NO_5 3HO$. Die richtige Formel wird folgendermaßen erhalten: $3(InO \cdot NO_5 \cdot 3HO) = In_3N_3O_{18} \cdot 9HO$. Dann setzt man In_2 statt In_3, N_2O_5 statt NO_2, H_2O statt HO, daher $In_2N_6O_{18} \cdot 9H_2O = In_2(NO_3)_6 \cdot 9H_2O$ (vgl. beim Hydroxyd).

Element. Im allgemeinen fungiert Indium als dreiwertiges Element. Es sind aber wohldefinierte Verbindungen bekannt, in welchen Indium seine drei Valenzen nicht alle betätigt. So z. B. existiert ein wohldefiniertes Chlorür $InCl_2$. Die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen sind ebenfalls kürzlich von Thiel[73]) dargestellt worden. Ferner existieren drei Halogenverbindungen des einwertigen Indiums sowie das Monosulfid In_2S. Von den Chloriden sind die Dampfdichten bestimmt worden und die erhaltenen Resultate zeigen, daß es sich nicht etwa um Doppelmolekeln, wie z. B. Cl—In = In—Cl, sondern um einfache, wie InCl handelt. Überblickt man die Reihe Al, Ga, In, Tl, so läßt sich folgende Zusammenstellung der bekannten Halogenverbindungen geben:

	Chloride	Bromide	Jodide
Al	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlJ_3
Ga	GaCl (?), $GaCl_2$, $GaCl_3$	$GaBr_2$, $GaBr_3$	GaJ_2, GaJ_3
In	InCl, $InCl_2$, $InCl_3$	InBr, $InBr_2$, $InBr_3$	InJ (?), InJ_2, InJ_3
Tl	TlCl, — $TlCl_3$	TlBr, — $TlBr_3$	TlJ, — TlJ_3

Die Stabilität der Verbindungen der niedrigeren Valenzstufen nimmt mit steigendem Atomgewicht des positiven Bestandteils zu, die der höheren Verbindungen dagegen ab. Das Nähere über den Vergleich dieser Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems findet sich am Anfang dieses Bandes.

Darstellung. Es ist eine ganze Reihe von Methoden in der Literatur angegeben worden, doch hätte es wenig Zweck, sie alle anzuführen. Folgende Beobachter haben sich mit dieser Aufgabe beschäftigt: Reich und Richter[3]), Winkler[4, 17]), Weselsky[5]), Stolba[23]), Böttger[11, 19])*), Jungfleisch[39])**), Bayer[26]), Hoppe-Seyler[14]), Schrötter[8]) und Meyer.[18]) Am besten geht man von dem Freiberger Zink aus. Das Zink wird mit einer zum völligen Auflösen unzureichenden Menge HCl behandelt. Das Indium nebst Pb, Cd, Cu, Fe usw. bleiben dabei größtenteils ungelöst. Dieser Schlamm wird längere Zeit mit der Lösung gekocht, dann abfiltriert und mit heißer HNO_3 behandelt. Die saure Lösung wird mit H_2S behandelt, wobei sämtliche Metalle außer In, Zn und Fe gefällt werden. Ein kleiner Teil des In wird jedoch mitgerissen,

*) Siehe Winklers Bemerkungen hierzu.[12])

**) Dieselbe Methode wie beim Gallium angegeben (s. d.).

kann aber durch Kochen des Niederschlags mit der sauren Lösung wieder gelöst werden. Man filtriert ab, oxydiert das Fe mit $KClO_3$ und fügt NH_4OH im Überschuß hinzu. Fe und In werden gefällt, während das Zink in Lösung bleibt. Diese Fällung kann nochmals wiederholt werden zur völligen Entfernung des Zn. Es bleibt dann nur Fe und In übrig. Man löst in HCl und fällt nach Renz[69]) und nach Dennis und Geer[71]) das In als Pyridindoppelverbindung (s. d.) oder man setzt zu der schwach sauren Lösung KCNS hinzu und löst das Eisensulfocyanid in Äther auf (Dennis und Geer[71])). Ein kleiner Teil des In geht mit in die ätherische Lösung, doch ist die wässrige Schicht eisenfrei. Aus der Lösung kann man das In als Hydroxyd fällen und dieses dann im H_2-Strom reduzieren oder man stellt, was besser ist, das Metall auf elektrolytischem Wege dar (s. w. u.). Eine weitere Trennungsmethode für Fe und In hat man nach Thiel[73]) in der verschiedenen Flüchtigkeit der durch Einwirkung von HCl auf die erwärmten Metalle erhaltenen Chlorüre. Ist viel Eisen zugegen, so entfernt man den größten Teil am besten durch Reduktion der Lösung mittels SO_2 und Zusatz von $BaCO_3$. Der größte Teil des Eisens bleibt in der Lösung, während das In gefällt wird. Dieser Niederschlag wird in HCl gelöst und die letzten Spuren von Eisen in der oben angegebenen Weise entfernt (Winkler[4, 17])). Nach Bayer[26]) kann man das In als Sulfit durch Na_2SO_3 fällen, während andere Metalle besonders bei Gegenwart von NH_4-Salzen nicht gefällt werden. Weselsky[5]) wollte das In durch unterschwefligsaures Natron fällen, doch ist diese Methode nach Winkler[6]) unzuverlässig.

Will man Indium aus den Erzen erhalten, so werden diese in HNO_3 oder Königswasser gelöst und die so erhaltenen Nitrate in Chloride übergeführt. Man fällt dann die Metalle durch Zn und behandelt den so erhaltenen Schlamm, wie vorher angegeben. Oder man unterwirft die Blende einer sulfatisierenden Röstung, wobei In und Zn in Sulfate übergeführt werden. Diese werden mit H_2O ausgelaugt und die Lösung mit Zn behandelt. Der Schlamm wird, wie oben angegeben, weiter bearbeitet. Die bei der Darstellung des Indiums sich abspielenden Reaktionen sind sehr einfach und bedürfen keiner näheren Besprechung. Zur Darstellung des metallischen Indiums kann man sich einer der folgenden Methoden bedienen.

1. Reduktion des Oxyds im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom (Reich und Richter[3]), Richter[15]), Winkler[4])) und Zusammenschmelzen des Metalls unter KCN.

2. Reduktion des Oxyds im NH_3-Strom (Dennis und Geer[67])).

3. Reduktion des Oxyds mit Kohle und Na_2CO_3 (Reich und Richter[1]), Winkler[17])).

4. Reduktion des Oxyds mit Na unter NaCl, Behandeln der Legierung mit Wasser und Schmelzen mit Na_2CO_3 (Winkler[17])).

5. Reduktion des Chlorids mit Na. Diese Reaktion ist sehr stürmisch und nach Winkler[17]) nicht zu empfehlen.

6. Durch Elektrolyse der Lösungen:

a) Nach Schucht[43]) erhält man Indium bei der Elektrolyse verdünnter Sulfatlösung als bläulich-weißen festen Niederschlag. Auch aus Lösungen, die organische Säuren enthalten, soll sich Indium sehr schön fest abscheiden.

b) Nach Dennis und Geer[71]) läßt sich Indium aus Chlorid- oder Nitratlösung bei Gegenwart von Pyridin, Hydroxylamin oder Ameisensäure gut abscheiden. Oxalsäure übt einen ungünstigen Einfluß aus. Aus essigsaurer

Lösung erhält man einen grauen, schwammigen Niederschlag. Aus pyridin- oder hydroxylaminhaltigen Lösungen dagegen fällt es glänzend weiß und kompakt aus. Eisen wird hierbei nicht gefällt. Die besten Resultate erhielten sie, indem sie das Oxyd in 6n H_2SO_4 auf dem Wasserbade unter Vermeidung eines Säureüberschusses lösten, dann 25 ccm HCOOH von 1,20 spez. Gew. und 5 ccm Ammoniak von 0,908 spez. Gew. zusetzten und die Lösung auf 200 ccm verdünnten. Es wird dann eine Stromdichte von $N \cdot D_{100} = 9—12$ Amp. angewendet. Das Metall scheidet sich kompakt und kristallinisch aus.

c) Nach Thiel[73]) kann Indium quantitativ aus schwacher H_2SO_4-Lösung unter Zusatz von Ammonsulfat bei einer Badspannung von 6 Volt mit 1 bis 2 Ampere und Zimmertemperatur in etwa 37 Stunden ausgefällt werden. Die Elektrolyse verläuft schneller ohne Zusatz von Ammonsulfat. Folgende Resultate wurden erhalten.

0,4995 g In in 5 ccm 1nH_2SO_4 gelöst und auf 120 ccm verdünnt, wurde elektrolysiert.

Mit 5 Volt 0,4 Ampere nach 5 Stunden wurde 0,3352 g = 68 Proz., mit 6 Volt 1 Amp. nach weiteren 9 Stunden wurde 0,4981 g = 99,7 Proz., mit 7 Volt 2 Amp. nach weiteren 5 Stunden wurde 0,4990 g = 99,9 Proz. abgeschieden.

Bei einem anderen Versuch, in welchem 0,4730 g In angewendet wurden, waren mit 7 Volt 1—3 Amp. nach $4\frac{1}{2}$ Stunden 0,4715 g (99,7 Proz.), nach weiteren 9 Stunden 0,4718 g (99,75 Proz.) abgeschieden.

Man erhält einen silberweißen, schönen Überzug. Es wurden Platinelektroden angewendet.

Eigenschaften. a) Physikalische Eigenschaften.

Indium ist ein weißes Metall, dessen Farbe zwischen der des Silbers und der des Platins liegt. Obgleich die älteren Beobachter keine kristallinische Struktur auffinden konnten, ist es Sachs[70]) gelungen, an einer von Thiel[73]) auf elektrolytischem Wege erhaltenen Probe nachzuweisen, daß Indium wie seine Homologen Al und Ga in Oktaedern kristallisiert. Das Metall ist sehr weich, läßt sich mit den Fingern zusammenpressen, mit einem Messer leicht schneiden, zu dünnen Blechen auswalzen und zu Draht ziehen. Es besitzt starken Metallglanz und färbt an Papier stark ab. Der Strich ist etwas heller als der des Bleis. Die Entdecker[3]) gaben an, der Schmelzpunkt sei ungefähr gleich dem des Bleis (328°); doch ist diese Angabe ganz falsch. Die von Winkler[17]) nach fehlerhafter Methode zu hoch bestimmte Schmelztemperatur stellte Thiel[73]) zu $155^0 \pm 1^0$ nach mehreren Methoden fest. Die letztgenannte Angabe ist zweifellos die richtige, die höheren Werte sind durch Oxydbildung hervorgerufen. Erwähnenswert ist, daß Indium ohne merkliche Volumveränderung erstarrt.[17]) Der Siedepunkt ist nicht bestimmt, und Thiel[73]) konnte bei 1450° noch keine merkliche Verdampfung nachweisen. Über das spezifische Gewicht liegen mehrere Angaben vor.

Reich und Richter[3]) fanden folgende Werte:

An einem Stück von 327 mg 7,11,
an einem Stück von 343 mg 7,147,
an einem ausgewalzten Stück von 415 mg 7,277 (20°/4°).

Winkler[17]) gibt folgende Werte:

An einem vorher geschmolzenen Stück bei 16,8° 7,421,
nach Hämmern 7,422,
an einem ausgewalzten Blech 7,420,
an einem ausgewalzten Blech bei 15° 7,362.[4])

Nach den neuesten zuverlässigen Bestimmungen von Thiel[73]) an einer Probe elektrolytisch dargestellten Indiums ist die Dichte 7,12 ($13^0/4^0$). Die Winklerschen Angaben sind daher alle zu hoch. Das Atomvolum ist also 16.

Die spezifische Wärme bestimmte Bunsen[24]) zu 0,0569 (Mittel aus 0,0574 und 0,0565) und Mendelejeff[22]) zu 0,055. Nimmt man 0,056 als Mittelwert an, so berechnet sich die Atomwärme zu 6,4. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist nach Fizeau[21]) $\alpha_{40^0} = 0{,}0000417$. $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta} = 42{,}38$. Die Längenzunahme der Längeneinheit zwischen 0^0 und 100^0 wird gegeben durch die Formel $100\left(\alpha_{\theta = 40^0} + 10\ \frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}\right) = 0{,}004594$.

Der spez. elektrische Widerstand (s), auf die Quecksilbereinheit bezogen, ist nach Erhard[44]) $s = 0{,}08903\,(1 + 0{,}004744\,t)$. Bei einer Temperaturdifferenz von $98^0{,}6$ zwischen den beiden Lötstellen ist die thermoelektrische Reihenfolge — Al, Sn, In, Zn, Ag, Au, Cu, Fe +. Bei einer Temperaturdifferenz von 5^0 bis 10^0 ist die Reihenfolge — Al, Sn, Au, Zn, In, Ag, Cu, Fe + (Erhard). Die Härte beträgt nach Bottone[29]) 0,0984 in willkürlichem Maße. In demselben Maße ist Pb = 0,057, woraus zu schließen ist, daß der Wert für In kaum richtig sein kann. Über Stellung in der Spannungsreihe s. w. u. In der Bunsenflamme erzeugt In eine violette Färbung.

b) Chemische Eigenschaften.

Indium wird bei gewöhnlicher Temperatur von trockner Luft nicht angegriffen. Erhitzt man es an der Luft, so verbrennt es zu Oxyd mit violettem Licht. Bei Temperaturen, die wenig über dem Schmelzpunkt liegen, bleibt es blank, bei etwas höheren Temperaturen bildet sich eine oxydische Haut, die wohl aus Oxydul besteht, bei noch höheren Temperaturen erhält man das gelbe Oxyd. Mit Schwefel erhitzt, bildet sich ein rotes Sulfid. Indium verbrennt in Chlorgas zu Chlorid, Brom und Jod wirken weniger energisch. Von trockner HCl wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erhitzen bildet sich das Dibromid.[49]) Nach den älteren Angaben wird es von Wasser selbst bei 100^0 nicht angegriffen. Thiel[73]) fand jedoch, daß sich beim Stehenlassen unter H_2O an der Luft schon nach einigen Stunden merkliche Mengen Hydroxyd bilden. Mit Gallium[46]), Gold[50, 58]), Zinn[52]) und Natrium[51]) legiert es sich leicht; das elektrolytisch dargestellte Metall scheint sich mit den Platinkathoden zu legieren.[73]) Mit Hg bildet es ein Amalgam.[62]) In verdünnter HCl, HNO_3 oder H_2SO_4 löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt, entwickelt es SO_2 unter gleichzeitiger Sulfatbildung, mit konzentrierter HNO_3 entsteht Stickoxyd und Indiumoxyd nebst Indiumnitrat.

Indium-Ionen. Die Ionen des ein- und zweiwertigen Indiums scheinen in wässriger Lösung nicht existenzfähig zu sein, sondern zerfallen in $In^{\cdots}$ und metallisches In nach den Gleichungen $3In^{\cdot} = In^{\cdots} + 2In$ und $3In^{\cdot\cdot} = 2In^{\cdots} + In$, also ganz analog dem Zerfall der Cupro- und Mercuro-Ionen. Das Indiumion $In^{\cdots}$ ist farblos und besitzt nach Gladstone[53]) die Atomrefraktion 13,7, nach einer späteren Messung[56]) 17,4. Der höhere Wert dürfte wohl der richtigere sein, da Cd = 13,9 und In höher als dieses sein muß. Das Ion $In^{\cdots}$ ist schwach, scheint aber stärker als das des Galliums zu sein, da die Lösungen weniger hydrolysiert sind.

Was die Stellung in der Spannungsreihe betrifft, so haben wir einige alte Beobachtungen von Erhard[44]), die aber wenig Wert besitzen, da über

die Konzentrationen der angewandten Elektrolyte nichts angegeben wird. Er maß folgende Ketten:

1. In | $InCl_3$ | $ZnCl_2$ | Zn = + 0,331 D,
2. In | $InCl_3$ | $CuCl_2$ | Cu = — 0,584 D,
3. In | $InCl_3$ | $FeCl_2$ | Fe = — 0,160 D.

In 1. war In Niederschlags-, in 2. und 3. Lösungs-Elektrode. (D bedeutet wohl die elektromotorische Kraft der Daniell-Kette, die ca. 1,1 Volt beträgt). Darnach ergibt sich In um 0,36 Volt edler als Zn und um 0,64 unedler als Cu, um 0,18 unedler als Fe. Die elektrolytischen Potentiale unter Zugrundelegung der Nernst-Wilsmoreschen Werte für Zn, Cu, Fe berechnen sich daraus annäherungsweise zu +0,41 resp. 0,31 resp. 0,51 gegen den Wasserstoffnullpunkt. Das Mittel 0,41 stimmt gut mit den folgenden besser definierten Zahlen von Thiel überein. Nach Winkler[17]) sind Zn und Cd unedler als In, da sie letzteres aus den Lösungen abscheiden. Exakte Messungen stammen von Thiel[73]) her. Es wurde gegen die Normalelektrode mit 0,1 n KCl bei 25° gemessen. Der Heber wurde mit 0,1 n KNO_3 gefüllt. Als EMK der Ketten mit der 0,1-Normalelektrode wurden folgende Resultate erhalten:

0,1 N.E. gegen 1 n $InCl_3$ + 0,714 V,
„ „ 0,1 „ $InCl_3$ + 0,728 V,
„ „ 0,01 „ $InCl_3$ + 0,739 V.

Da wir über die Dissoziationsverhältnisse der $InCl_3$-Lösungen nichts Bestimmtes wissen, der exakte Wert der $In^{\cdots}$-Ionen-Konzentration uns also unbekannt ist, läßt sich der elektrolytische Lösungsdruck P aus dem Ausdruck $\pi = \frac{0,0002}{\eta} T \ln \frac{P}{p}$ nicht genau berechnen. Nimmt man mit Thiel an, daß die Spaltung in Ionen zwischen 5 und 50 Proz. liegt, so findet man für P 10^2 resp. 10^3 Atm. und das elektrolytische Potential zu 0,45 Volt unedler als Wasserstoff. Hiernach steht In in der Spannungsreihe dem Cd sehr nahe.. Die Ausfällung des In aus seinen Salzlösungen durch Cd könnte auf der Komplexbildungstendenz der Cd-Ionen beruhen. Winkler[17]) fand, daß In bei Gegenwart von Fe in CO_2-haltiger feuchter Luft nicht angegriffen wird, sondern daß beim Berühren beider Metalle nur das Fe in Oxyd übergeführt wird. Es besitzt darnach das Eisen eine größere Lösungstension als In, ein Ergebnis, das mit dem vorigen nicht ohne weiteres übereinstimmt.

Die **analytischen Reaktionen** des $In^{\cdots}$ sind kurz wie folgt:

1. NH_4OH fällt das weiße Hydroxyd, welches im Überschuß unlöslich ist.

2. KOH und NaOH erzeugen denselben Niederschlag, der sich aber im Überschuß des Fällungsmittels auflöst, um bald wieder auszufallen. (Siehe beim Hydroxyd.)

3. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ fällen das Carbonat, letzteres unter gleichzeitiger CO_2-Entwicklung. Der Niederschlag ist in $(NH_4)_2CO_3$ in der Kälte löslich, um beim Kochen wieder abgeschieden zu werden.

4. $BaCO_3$ fällt das In vollständig als Hydroxyd wie beim $Fe^{\cdots}$.

5. H_2S gibt in saurer Lösung keinen Niederschlag. Aus sehr verdünnter schwach saurer oder aus neutraler oder essigsaurer Lösung wird das gelbe Sulfid gefällt.

6. NH_4HS, $(NH_4)_2S$, K_2S oder KHS fällen weiße Komplexsulfide (s. d.).

7. K_2CrO_4 fällt ein gelbes Chromat, $K_2Cr_2O_7$ dagegen nicht.

8. $K_4Fe(CN)_6$ fällt das weiße Ferrocyanid, welches aber in HCl viel leichter löslich ist als die entsprechende Ga-Verbindung.

Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten die Fällung mit Ammoniak und Glühen des Niederschlags.

Das Nähere hierüber findet man bei Classen.[77])

Über den mikrochemischen Nachweis vergl. Huysse[60]) und Kley.[66]) Hierzu benutzt man die Bildung des Cs-Alauns (S. 400), die Bildung des Ammoniumindiumfluorids (S. 398), die Fällung des Oxalats (S. 397).

Zum schnellen spektroskopischen Nachweis verfährt man nach Hoppe-Seyler[14]) wie folgt: 1 g des zu untersuchenden Erzes wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Na_2CO_3 neutralisiert und nach Zusatz von NaAc mit H_2S gefällt. Man löst den Niederschlag in verdüunter HCl auf, fällt noch einmal und untersucht den Rückstand. Das Spektrum ist sehr charakteristisch, die Hauptlinien haben die Wellenlängen $\lambda\lambda$ 4102,01 und 4511,55.

Über die charakteristischen Erscheinungen bei der trocknen Analyse vgl. Reich und Richter[1, 2, 3]) und Bunsen.[13])

Verbindungen.

Die stabilsten Verbindungen sind die des dreiwertigen Indiums. Es sind aber auch Verbindungen des einwertigen sowie des zweiwertigen Indiums dargestellt worden.

Verbindungen des einwertigen Indiums.

Indiummonochlorid, InCl. Diese interessante Verbindung wurde von Nilson und Pettersson[49]) dargestellt. Man erhält sie, indem man $InCl_2$ mit In behandelt. Zu diesem Zweck wird das Dichlorid in Dampfform über warmes Indium geleitet. Es bildet sich eine blutrote Flüssigkeit, die zu einer rötlichen Masse erstarrt. Durch Destillation im CO_2-Strom läßt sich die Verbindung reinigen. Die Dampfdichte wurde bestimmt und folgende Zahlen erhalten (Luft = 1):

Temp. 1100^0—1150^0 D = 5,29
" 1200^0—1300^0 D = 5,37
" 1300^0—1400^0 D = 5,53. Berechnet für InCl 5,14.

Die Dichte ist fast normal, doch ist es merkwürdig, daß die Werte bei steigender Temperatur im Sinne einer Polymerisation zunehmen. Demnach entstände das polymere Molekül endotherm aus den einfachen. Bei Gegenwart von Wasser zerfällt das Monochlorid sofort in metallisches Indium und Trichlorid $3InCl = 2In + InCl_3$.

Indiummonobromid, InBr. Thiel[73]) erhielt diesen Körper, indem er Brom eine kurze Zeitlang über erwärmtes Indium leitete und die so entstandene braunrote Schmelze im CO_2-Strom noch etwa eine Stunde lang mit dem überschüssigen Metall in Berührung ließ. Durch Abgießen konnte das Bromid vom Metall getrennt werden. Es bildet eine rote, in dicker Schicht braunschwarze Flüssigkeit, die leicht verdampft und ein aus hellgelben Tröpfchen bestehendes Sublimat gibt. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer karminroten, anscheinend kristallinischen Masse. Kaltes Wasser wirkt nur langsam auf die kompakte Masse ein, heißes dagegen rasch unter Bildung von Tribromid und Metall, analog wie beim Monochlorid. In verdünnten Säuren ist der Körper unter Wasserstoffentwicklung leicht löslich. Konzentrierte H_2SO_4 wirkt nur langsam in der Kälte, beim Erwärmen jedoch tritt stürmische Reaktion ein unter Bildung von Sulfat, Gasentwicklung und Auftreten eines bromschwefelähnlichen Geruchs. Bei 800^0 ist der Dampfdruck

ziemlich gering, bei 1300° jedoch groß. Eine bei 1130° ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte ergab für das Mol.-Gew. 207 statt 195, was, wie beim Chlorür, vielleicht auf eine geringe Assoziation hindeutet.

Indiummonojodid, InJ, entsteht nach Thiel[73]) vielleicht bei der Berührung von Dijodid mit Wasser. Der rote Körper konnte nicht isoliert werden (siehe noch beim Dijodid).

Indiummonoxyd, In_2O, entsteht vielleicht beim Überleiten vom H_2 über erhitztes Indiumoxyd als flüchtiges Produkt. (Das Nähere siehe beim Indiumoxydul.)

Indiummonosulfid, In_2S. Thiel[73]) erhielt beim Erhitzen des Trisulfids im H_2-Strom ein schwarzes Sublimat mit ca. 14 Proz. S. Ganz reines Sulfür war dieses also noch nicht, da es 12,3 Prozent S enthalten müßte. Beim stärkeren Erhitzen dieses Körpers im H_2-Strom wurden kleine Kriställchen erhalten, die in dünner Schicht gelb, in dickerer Schicht schwarz waren.

Bei Luftabschluß schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; in Luft erhitzt, geht es in Oxyd über unter intermediärer partieller Bildung des Sulfids. Von verdünnten Säuren wird es rasch angegriffen, wieder unter vorübergehender Bildung des roten Sulfids. Reines Wasser ist ohne Wirkung; Oxydationsmittel führen es in Sulfid über. Schwache Säuren wie Essigsäure wirken sehr langsam.

Die Gleichgewichte

$$In_2S_3 + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2S + In_2S \quad \text{und} \quad In_2S + H_2 \rightleftarrows 2In + H_2S$$

hängen sehr von der Temperatur ab, und ihre nähere Untersuchung wäre offenbar von sehr großem Interesse.

Verbindungen des zweiwertigen Indiums.

Bekannt sind $InCl_2$, $InBr_2$, InJ_2 und vielleicht InO.

Indiumdichlorid, $InCl_2$. Zuerst von Nilson und Pettersson[49]) durch Erhitzen von In im HCl-Strom dargestellt. Dieselbe Methode wurde von Thiel[73]) benutzt. Zur Darstellung wird das Metall bis auf etwa 200° erwärmt und trockner Chlorwasserstoff darüber geleitet. Es entsteht zuerst Monochlorid, da sich etwa bildendes Dichlorid durch das überschüssige Metall reduziert wird, und schließlich reines Dichlorid als bernsteingelbe Schmelze, welche dann zu weißen Kristallen erstarrt. Schmelzpunkt und Siedepunkt scheinen nicht bestimmt worden zu sein, obgleich diese Bestimmungen keine großen Schwierigkeiten mit sich bringen sollten. Die Dampfdichte wurde von Nilson und Pettersson ermittelt und folgende Werte erhalten:

Temp. 958 D = 7,67
„ 1167 D = 6,54 Luft = 1
„ 1300—1400 D = 6,43. Berechnet für $InCl_2$ 6,36.

Hiernach scheint der Dampf bei hohen Temperaturen aus Einzelmolekeln zu bestehen, während bei niedrigeren Temperaturen die Bildung von Polymeren eintritt.

Von Wasser wird es angegriffen unter Bildung von $InCl_3$ und In, doch scheint sich das Monochlorid als intermediäre Stufe zu bilden, um dann weiter zersetzt zu werden.[68])

$$3InCl_2 = In + 2InCl_3$$

$$\text{oder } 2InCl_2 = InCl + InCl_3 \text{ und dann } 3InCl = 2In + InCl_3.$$

Indiumdibromid, $InBr_2$. Wurde von Thiel[73]) dargestellt, indem Indium und Indiummonobromid der weiteren Einwirkung von Brom ausgesetzt wurden. Die Reaktion wird so lange fortgesetzt, bis schon ein Teil in Tribromid verwandelt ist. Durch Destillation im CO_2-Strom konnte das leicht flüchtige Tribromid nebst kleinen Mengen des Dibromids entfernt werden. Es bleibt dann eine leicht schmelzbare, dunkelgelbe Flüssigkeit zurück, die zu einer fast farblosen, hornartigen Masse erstarrt.

Die Dampfdichte ist bei 1330° bestimmt worden; nach ihr ergibt sich das M.-G. 217, also weit niedriger als der theoretische Wert für $InBr_2$ (275), was wohl durch einen Zerfall nach der Gleichung $2InBr_2 = 2InBr + Br_2$ erklärt werden kann. Der Zerfall würde dann ca. 65 Proz. in dem angegebenen Sinne betragen. Daß ein Zerfall wirklich stattfindet, wurde dadurch festgestellt, daß der Inhalt der Dampfdichtebestimmungsbirne nach dem Erkalten deutlich nach Brom roch und Jodkalium zersetzte.

Durch Wasser wird es zunächst in Mono- und Trichlorid zerlegt, und nur allmählich oder beim Erwärmen geht die Zersetzung in Trichlorid und Indium weiter. In kalten und heißen verdünnten Säuren, sowie in kalter konzentrierter HCl löst sich das Bromür leicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Trichlorid ($2InCl_2 + 2HCl = 2InCl_3 + H_2$). Die Oberfläche des festen Körpers bleibt während dieser Reaktion infolge Bildung von Monobromid durch das Wasser der Säurelösung rot gefärbt.

Indiumdijodid, InJ_2. Isoliert ist dieser Körper noch nicht; Thiel[73]) hat aber verschiedene Beobachtungen gemacht, die für seine Existenz sprechen. Löst man vorher geschmolzenes und bis zum Sieden erhitztes Trijodid in Wasser oder Alkohol auf, so entsteht ein roter Körper, in dem man das Monojodid, welches durch Zersetzung des Dijodids entstanden ist, vermutet. Es muß also beim Erhitzen des Trijodids eine kleine Menge Dijodid gebildet worden sein. Dampft man die Lösung nach Abfiltrieren des roten Körpers ein, so entstehen gelbe Nädelchen, die die oben erwähnte Erscheinung nicht mehr zeigen, also frei von Dijodid sind. In Äther tritt die Erscheinung nicht auf. Das Trijodid dissoziiert auch in Xylol. Schon in der Kälte ist die Lösung rosa, in der Hitze wird sie tief violett und entfärbt sich beim Abkühlen nicht. Beim Schütteln mit Na-Thiosulfat wird das Jod in NaJ übergeführt. Die nähere Untersuchung dieses Körpers würde von Interesse sein.

Indiumoxydul, InO (?). Winkler[17]) fand, daß sich beim gelinden Erhitzen von In_2O_3 im H_2-Strom, ein Suboxyd bildet. Aus 1,249 g In_2O_3 wurden 1,141 g dieses Suboxyds erhalten (durch Erhitzen des Oxyds im H_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz). Hiernach enthält der Körper 90,3 Proz. Indium, was einer Formel In_4O_3 entsprechen würde. [Winkler gab die Formel In_2O an, unter Annahme von 76 für das At.-Gew. des Indiums.] Der Körper enthält daher mehr Indium als die Formel InO verlangt (87,6 Proz.). Beim Übergang von In_2O_3 in dieses Suboxyd ändert sich die Farbe zuerst in Grün oder Blaugrün und später in Grau um. Winkler gibt an, der Körper bestehe aus einem schwarzen Pulver, das, wenn nicht ganz erkaltet, in Berührung mit der Luft wieder in gelbes Oxyd übergeht.

Auch Thiel[73]) hat einige Beobachtungen hierüber gemacht. Reich und Richter[3]) fanden, daß beim Überleiten von Wasserstoff über erhitztes In_2O_3 Indium in irgendeiner Form mitgerissen wird, so daß der entweichende Wasserstoff mit blauer Flamme brennt und das Indiumspektrum aufweist. Winkler[17]) fand beim Auffangen dieses Gases in Wasser, daß sich nach

längerem Stehen ein graues Häutchen bildete, welches er als Metall ansah. Der übrigbleibende Wasserstoff brannte hiernach farblos, und Winkler glaubte, es mit einer wirklichen Verdampfung des Metalls zu tun zu haben, obgleich beim Überleiten von H_2 über Indiummetall diese Flammenfärbung nicht auftritt. Doch ist nach Thiel der Dampfdruck des In selbst bei 1450° so klein, daß diese Erklärung nicht ausreicht. Thiel vermutet in dem Gas ein flüchtiges Suboxyd, da er auch ein flüchtiges Sulfür dargestellt hatte. Durch Berührung mit Wasser könnte dann sehr wohl, wie bei den anderen Verbindungen des zweiwertigen Indiums, Metall entstehen $3InO + 3H_2O = 2In(OH)_3 + In$ oder auch $3In_2O + 3H_2O = 2In(OH)_3 + 4In$. Näheres ist nicht bekannt.

Verbindungen des dreiwertigen Indiums.

Indiumwasserstoff scheint nicht zu existieren. Die durch Reduktion des In_2O_3 im H_2-Strom erhaltene flüchtige In-Verbindung scheint ein Suboxyd zu sein (Thiel[73]). Offenbar ist das Verhalten des In_2O_3 bei einer Reduktion durch Wasserstoff noch nicht genügend aufgeklärt. (Vgl. bei Indiumoxydul.)

Indiumtrichlorid, $InCl_3$, entsteht als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Indium oder ein erhitztes Gemisch von In_2O_3 und Kohle.[2]) Ferner soll man das Chlorid erhalten durch Einwirkung von Chlor auf das stark erhitzte Oxyd.[3, 15]) Auch durch gelindes Erwärmen von $InCl_2$ im Chlorstrom entsteht leicht das Trichlorid.[49, 73]) Indiumchlorid bildet weiße, perlmutterglänzende Kristalle, die leicht sublimierbar sind und sich unter Zischen in Wasser lösen. Das Volumgewicht beträgt nach Thiel[73]) 4,0. Die Dampfdichte wurde bestimmt von Meyer und Meyer[40]) und von Nilson und Pettersson.[49]) Erstgenannte Beobachter fanden bei beginnender Rotglut 7,87. Letztgenannte Forscher erhielten folgende Zahlen:

Dampfdichte von $InCl_3$ (ber. 7,55)

Temp.	606°	850°	1048°	1100—1200°
D (Luft = 1)	8,15	7,39	6,71	6,23

Bei niedrigen Temperaturen findet also eine geringe Polymerisation statt, während bei höheren Temperaturen eine Dissoziation eintritt.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Indium entsteht eine wässrige Lösung des Chlorids. Nach Winkler läßt sich die Lösung bei 100° unzersetzt eindampfen, während Reich und Richter eine Zersetzung unter HCl-Abgabe beobachteten. Letztere Beobachtung ist wohl die richtige, denn Thiel fand, daß selbst bei Gegenwart von HCl ein weißes Indiumchlorid bei höheren Temperaturen nicht zu erhalten war. Es findet daher immer Hydrolyse statt, die sich durch HCl im Überschuß nicht ganz zurückdrängen läßt. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen läßt sich das Fortschreiten der Hydrolyse bei steigender Verdünnung leicht wahrnehmen. Thiel erhielt folgende Werte:

1000 η g-Äquiv./Liter	$10^4 \varkappa_{25}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
3	307	10,2
0,3	91,6	30,5
0,03	15,2	50,6
0,003	3,05	101
0,0003	0,68	225

Grenzwert für HCl ca. 440.

Die Lösung besitzt einen widerlichen tintenartigen Geschmack (Thiel). Nach Willgerodt[48]) läßt sich $InCl_3$, ebenso wie $GaCl_3$ und $AlCl_3$ bei organischen Synthesen als Halogenüberträger anwenden. In NH_3-Gas sublimiert, bildet es damit ein leicht flüchtiges weißes Additionsprodukt (Dennis und Geer[71])). Nach Hampe[79]) leitet geschmolzenes Indiumtrichlorid die Elektrizität nur sehr wenig.

Indiumtribromid, $InBr_3$. Es wurde zuerst von Meyer[18]) durch Überleiten eines mit Brom beladenen CO_2-Stromes über erhitztes Indium dargestellt. Das von ihm erhaltene Produkt war jedoch nicht ganz rein, da das Brom chlorhaltig war. Reines Tribromid wurde von Thiel[73]) auf dieselbe Weise erhalten. Das Produkt war zuerst hellgrau gefärbt, doch konnte durch Destillation im bromhaltigen CO_2-Strom schließlich weißes Bromid erhalten werden. Die Verunreinigung dürfte auf eine höhere Bromverbindung zurückzuführen sein. $InBr_3$ bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die leicht sublimierbar sind.

Indiumtrijodid, InJ_3. Von Meyer[18]) durch Erwärmen von Indium mit Jod in einer trocknen CO_2-Atmosphäre dargestellt. Die Reaktion erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Thiel erhielt das Trijodid in derselben Weise wie das Bromid. Die von Meyer erhaltene Verbindung war nicht ganz rein. Reines InJ_3 ist ein gelber, sehr hygroskopischer Körper, der zu einer rötlichen Flüssigkeit schmilzt. Im CO_2-Strom läßt es sich sublimieren. Bei höherer Temperatur scheint es zu dissoziieren (siehe beim Dijodid). In H_2O und Alkohol löst es sich auf, ebenso in Äther und Chloroform. Dissoziationserscheinungen treten in Chloroform nicht auf, selbst beim Sieden bleibt die Lösung farblos. In Xylol dagegen wird InJ_3 dissoziiert, wie schon beim Dijodid besprochen.

Indiumchlorjodid. Thiel[73]) fand, daß bei der Einwirkung von Chlor auf InJ_3 ein gelbgefärbter Körper sublimiert. Er vermutet hierin ein Chlorjodid, dessen Zusammensetzung jedoch nicht untersucht wurde.

Indiumtrifluorid, $InF_3 \cdot 3H_2O$. Thiel[73]) erhielt diesen Körper durch Auflösen von In_2O_3 in verdünnter HF bei schwachem Erwärmen und nachherigem Eindampfen auf dem Wasserbade. Es entstehen so farblose Kristalle von der Zusammensetzung $InF_3 \cdot 3H_2O$, die äußerst stark doppelbrechend sind und unter dem Polarisationsmikroskop ein farbenprächtiges Bild geben. Die Kristalle scheinen rhombische, vierseitige Säulen mit Neigung zur Zwillingsbildung zu sein. Auf 100^0 erhitzt, verlieren sie nach längerer Zeit fast alles Kristallwasser; gleichzeitig werden sie trübe und zerfallen. Die Löslichkeit in Wasser beträgt für 1 Liter 86,4 g, also 0,384 mol. Die Lösung reagiert stark sauer und scheidet beim Kochen leicht Hydroxyd ab. Erhitzt man den Körper im Wasserstoffstrom, so entsteht schließlich geschmolzenes, metallisches Indium.

$InF_3 \cdot 9H_2O$. Chabrié und Bouchonnet[75]) erhielten beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von $In(OH)_3$ in HF weiße, an der Luft rauchende Nadeln der obigen Zusammensetzung. Die Kristalle sind in Wasser schwer löslich, in kalter HCl oder heißer HNO_3 dagegen leicht löslich; in Alkohol und Äther sind sie unlöslich. Beim Erhitzen verliert die Verbindung zuerst H_2O und hinterläßt schließlich In_2O_3. Die wässrige Lösung wird beim Kochen zersetzt.

Indiumtrihydroxyd, $In(OH)_3$. Wird aus den Lösungen von Indiumsalzen durch Fällen mit KOH, NaOH oder NH_4OH gewonnen. In Ammoniak ist es unlöslich, während es nach Meyer[18]) KOH und NaOH im Überschuß wieder auflösen. Nach kurzem Stehen fällt es jedoch wieder aus (s. w. u.). Zusatz von NH_4Cl oder Kochen der Lösung bedingen eine sofortige Wiederaus-

fällung. Auch durch Dimethylamin oder Äthylamin wird das Hydroxyd ähnlich wie beim Zn und Cd gefällt (Renz[67, 68b, 72]). Ferner beim Erhitzen einer Lösung von $InCl_3$ mit KNO_2 entsteht $In(OH)_3$ (Bayer[26]), sowie durch Zusatz von NH_2OH (Dennis und Geer[71]). Ist jedoch $NH_2OH \cdot HCl$ zugegen, so entsteht kein Niederschlag. Die Fällung mittels KOH oder NH_4OH wird durch Gegenwart von Weinsäure, infolge Komplexbildung ähnlich wie beim Al und Ga verhindert. Dagegen ist die Löslichkeit des $In(OH)_3$ gering genug, um eine Fällung des In durch KNO_2 als Hydroxyd zu ermöglichen, obwohl KNO_2 nicht stark hydrolytisch gespalten ist.

Das Hydroxyd bildet einen weißen, gelatinösen Niederschlag, der mit $Al(OH)_3$ die größte Ähnlichkeit besitzt und dem, bei 100° getrocknet, die Formel $In(OH)_3$ zukommt (Winkler[17]). Renz[67]) gibt an, die Formel sei $InO \cdot OH$, von der er dann sein Mg-Indat ableitet, doch ist dies ein Irrtum. Winkler gab zwar die Formel $InO \cdot OH$ an, aber diese muß dann nach der auf S. 383 angedeuteten Regel in die neuere umgewandelt werden. Man erhält $InO \cdot OH = 3InO \cdot 3HO =$ neu $In_2O_3 \cdot 3H_2O = 2In(OH)_3$. Es bildet mit Ammoniak und Aminen sehr leicht kolloidale Lösungen (Thiel), aus denen es durch Zusatz von Salzen der betreffenden Base wieder ausgefällt wird. In Säuren ist es leicht, unter Bildung der betreffenden Indiumsalze löslich. Es besitzt auch schwachsaure Eigenschaften und es ist Renz[67]) gelungen, ein Magnesiumindat darzustellen. Der Grund für das Wiederausfallen des Hydroxyds aus der Lösung in KOH oder NaOH ist darin zu finden, daß es zwei Modifikationen des Hydroxyds gibt. Die Lösung ist in bezug auf die eine Form — die stabilere, die in dem frisch gefällten Niederschlag nicht vorhanden ist — übersättigt, wodurch nach kurzer Zeit diese stabilere Form ausgeschieden wird. Eine ähnliche Erscheinung kennt man beim Beryllium (vgl. Bd. II, 2, S. 17). Beim Erhitzen geht das Hydroxyd in Oxyd über.

Magnesiumindat, $Mg(OInO)_2$. Zur Darstellung verfährt man nach Renz[67, 68c]) wie folgt: Eine wässrige Lösung von $InCl_3$ wird zum Sieden gebracht und ein Überschuß von MgO zugesetzt. Das Mg-Indat wird als weißer Niederschlag gefällt. Man wäscht mit NH_4Cl-Lösung, um den Überschuß von $Mg(OH)_2$ zu entfernen und dann mit Wasser. Die so erhaltene Verbindung enthält 71·8 Proz. In und besitzt die oben angegebene Zusammensetzung, leitet sich daher von einem Hydroxyd $InO \cdot OH$ ab.

Indiumtrioxyd, In_2O_3. Entsteht beim Erhitzen von Indium an der Luft[17]) oder beim Glühen des Hydroxyds, Carbonats, Nitrats oder Sulfats, als hellgelber Körper, der beim Erhitzen dunkler wird. In Säuren ist das Oxyd löslich, in Alkalien und Aminen dagegen nicht. Die Verbrennungswärme beträgt nach Ditte pro 1 g 1044,6 cal. Bei der Auflösung von 1 g In_2O_3 in H_2SO_4 werden 262,2 cal, also bei der von einem Grammäquivalent ($= {}^1/_6 In_2O_3$) 12080 cal frei (Ditte[25]). Eine von Renz[68b]) gefundene geringe Löslichkeit in Aminen ist auf die Bildung von Kolloiden zurückzuführen (Thiel[73]). In NH_4Cl ist es auch unlöslich (Stolba[23]). Das spezifische Gewicht ist nach Nilson und Pettersson[41]) 7,179, die spezifische Wärme 0,0807. Hieraus berechnen sich das Molekularvolum zu 38,7 und die Molekularwärme zu 22,4. Nach den Untersuchungen von Ångström[41]) ist es diamagnetisch. Durch Na, C oder H_2 wird es zu Metall reduziert (Winkler[4]), auch durch Erhitzen in trocknem NH_3-Gas bei 200° bis 300° (Dennis und Geer[71]). Sehr interessant sind die Verhältnisse, welche beim starken Erhitzen des Oxyds auftreten. Sie sind von

Renz[68a, 72]) und von Thiel[73]) näher untersucht worden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß im Gegensatz zu den älteren Beobachtungen von Winkler u. a. das Oxyd bei hohen Temperaturen flüchtig ist. Die Flüchtigkeit wurde von Thiel quantitativ verfolgt. 11 g frisch dargestelltes Oxyd wurden 15 Minuten lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und der Gewichtsverlust beobachtet. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Bei 1030°	betrug der Gewichtsverlust	1,3 mg,
„ 1050°	„ „ „	1,7 „
„ 1215°	„ „ „	4,9 „
„ 1450°	„ „ „	10,0 „

Eine andere Probe Oxyd, welche schon öfters auf etwa 1500° erhitzt worden war, lieferte folgende Werte bei je einer stundenlangen Erhitzungsdauer:

		in 1 Std.	somit in 15 Min.
Bei 1000°	betrug der Gewichtsverlust	0,6 mg,	0,15 mg,
„ 1200°	„ „ „	1,3 „	0,325 „
„ 1400°	„ „ „	2,1 „	0,525 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die zweite Probe viel weniger flüchtig war als die erste, und daß die Flüchtigkeit des Oxyds mit der Temperatur etwa proportional ansteigt, so daß bei ca. 800—950° die Flüchtigkeit gleich Null werden sollte. Nach Meyer[73b]) kann die Flüchtigkeit des Oxyds durch Bedecken des Tiegels, d. h. in einem einigermaßen geschlossenen Raum bis zu 0,01 Proz. bei 1100° nach 10stündigem Glühen vermindert werden. Das auf hohe Temperatur erhitzte Oxyd wird kristallinisch und löst sich dann, ähnlich wie andere Oxyde, nicht mehr so leicht in Säuren. Renz erhielt beim Erhitzen des Oxyds auf einem Iridiumblech bis zur vollsten Weißglut eine in Säuren nicht mehr lösliche kristallinische Modifikation. Thiel konnte kein unlösliches Oxyd bekommen, doch ist der Grund hierfür sicher darin zu suchen, daß Renz viel höhere Temperaturen angewendet hat. Nach dem Erkalten erhielt Renz[72]) ein kristallinisches graues Pulver. Die Kristalle waren isotrop, also regulär analog Fe_3O_4, woraus die Möglichkeit der Bildung eines entsprechenden Indiumoxyds In_3O_4 hervorgeht. Außerdem waren Vertreter einer anderen Kristallform, wahrscheinlich dem Al_2O_3 und dem Fe_2O_3 analoge Rhomboeder, vorhanden.

Aus diesen Versuchen von Renz geht hervor, daß es zwei Modifikationen gibt und zwar

1. die amorphe gelbe, in Säuren lösliche Form,
2. die bei sehr hohen Temperaturen erhaltene gelbliche, in Säuren nicht mehr lösliche Form.

Zu bemerken ist noch, daß das geglühte Oxyd ziemlich stark Wasser anzieht (Thiel[73])).

Indiumoxychlorid, InOCl. Entsteht nach Thiel[73]) bei der Einwirkung von O_2-haltigem Chlor auf geschmolzenes $InCl_2$ bei stärkerem Erhitzen. Es stellt ein weißes, lockeres, nichtflüchtiges Pulver dar, welches sich in kalten verdünnten Säuren sehr schwer, in heißen langsam, in kalten konzentrierten sehr leicht löst. Die Analyse ergab In 69,1 Proz. und Chlor 21,5 Proz., während die obige Formel 69,1 Proz. In und 21,2 Proz. Chlor verlangt.

Durch Einwirkung von Luft auf $InCl_3$ dachte Winkler[17]) ein Oxychlorid erhalten zu haben. Der Körper wurde jedoch nicht analysiert und Thiel konnte auf diese Weise kein Oxychlorid erhalten.

Indiumoxybromid. Durch Einwirkung von Brom auf In_2O_3 erhielt

Meyer[18]) eine nicht näher untersuchte weiße, amorphe, nicht flüchtige Verbindung, die vielleicht aus Oxybromid bestand.

Indiumtrisulfid, In_2S_3. a) Rotes Sulfid. Durch Zusammenschmelzen von In oder In_2O_3 mit S erhielt Winkler[17]) einen braunen Körper. Beim Zusammenschmelzen von In_2O_3, S und Na_2CO_3 und Auslaugen der erkalteten Masse erhielt derselbe Beobachter gelbe kristallglänzende Schuppen von der Zusammensetzung In_2S_3. Es müssen die Verhältnisse bei diesem Versuch offenbar anders gewesen sein als bei Schneider (s. w. u. S. 398), da letzterer keine solchen Kristallschuppen erhielt. Thiel[73]) stellte durch Einwirkung von In_2S auf reines Oxyd ein scharlachrotes Sulfid und durch Zusammenschmelzen von In und S ein zinnoberrotes Sulfid dar. Diese Körper waren wohl reiner als der von Winkler dargestellte. Das reine Sulfid stellt einen roten Stoff dar, der nicht flüchtig ist, von Wasser nicht angegriffen wird und in der Luft erhitzt zu Oxyd verbrennt.

b) Gelbes Sulfid. Aus mineralsauren Lösungen wird In im allgemeinen durch H_2S nicht gefällt. Ist jedoch die Lösung hinreichend verdünnt oder säurearm, oder enthält sie nur Essigsäure, so entsteht ein gelber, dem CdS ähnlicher Niederschlag.[3, 4, 7, 17]) Denselben Körper erhält man auch beim Behandeln der durch Alkalisulfide erzeugten, aus Komplexen bestehenden Niederschläge, mit verdünnten Säuren, ferner beim Kochen einer Indiumlösung mit hydroschwefligsaurem Natron bei Abwesenheit von freier Säure (Brunck[74])). Ob es sich hier um ein wasserhaltiges Sulfid oder um eine polymere Form des roten Sulfids handelt, ist vorläufig noch nicht bekannt. Erstere Annahme dürfte wohl vorzuziehen sein, denn beim Erhitzen dieses gelben Sulfids entsteht ein schokoladenbraunes Pulver, welches vielleicht eine polymere Form des roten Sulfids ist. Es ist jedoch nicht möglich, durch Erhitzen mit Schwefel, selbst unter Druck, ein rotes Sulfid zu erhalten (Thiel[73])). Winkler[17]) hat einige Bestimmungen über die Fällbarkeit des Indiums aus HCl haltigen Lösungen angestellt. Während alles In aus einer in 60 cc 0,1 g In enthaltenden Lösung durch H_2S gefällt wurde, trat bei einer Zugabe von 2,5 cc HCl (1,15 spez. Gew.) keine Fällung ein. Andererseits wurde aus einer Lösung, die in 110 cc 0,1 g In enthielt und bei Zusatz von 2,5 cc HCl kein Niederschlag beim Einleiten von H_2S erhalten. Bei weiterer Zugabe von 100 cc H_2O war die Fällung jedoch vollständig. Winkler schließt hieraus, daß 1 In + 30 HCl mindestens auf 2 l verdünnt werden müssen, um durch H_2S gefällt zu werden. Eine eingehendere Untersuchung dieser empirischen Daten muß darüber entscheiden, ob hier ein heterogenes Gleichgewicht oder kolloidale Umwandlungen vorliegen.

Kocht man das gelbe Sulfid längere Zeit mit verdünnten Säuren, so geht es nach Meyer[18]) in eine ziegelrote Modifikation über, die in HNO_3 ziemlich schwer löslich ist. Es besitzt auch nach Thiel[73]) eine große Neigung, kolloidale Lösungen zu bilden.

Durch Reduktion des In_2S_3 im H_2-Strom entsteht ein flüchtiges Monosulfid (s. d.) gemäß der Gleichung $In_2S_3 + 2H_2 \rightleftarrows In_2S + 2H_2S$. Dieses Gleichgewicht scheint von der Temperatur sehr abhängig zu sein (Thiel[73])).

Kolloidales Indiumsulfid. Indiumsulfid In_2S_3 ist von Winssinger[73a]) durch Behandlung des reinen Indiumhydroxyds, welches in Wasser suspendiert wurde, mit überschüssigem Schwefelwasserstoff als goldgelbes Hydrosol dargestellt worden, welches sich zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs beliebig lange zum Sieden erhitzen läßt, ohne Veränderung zu

erleiden. Durch Elektrolyte wird es dagegen in das Gel verwandelt. Daher entsteht aus Indiumsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff direkt das Gel (Lottermoser).

Indiumtriselenid und **-tellurid.** Erhitzt man In mit Se oder Te in stöchiometrischen Verhältnissen, so erhält man spröde, schwarze, metallähnliche Körper, die aber nicht näher untersucht wurden (Renz[72]).

Indiumsulfit, $In_2(SO_3)_3 \cdot 2In(OH)_3 \cdot 5H_2O$. Dieses basische Salz entsteht nach Bayer[26]) beim Kochen einer Indiumlösung mit Na_2SO_3 oder Ammoniumsulfit (Thiel[73])) als unlöslicher, weißer Niederschlag. Die Fällung wird durch NH_4-Salze nicht verhindert und ist vollständig. Der Körper ist in Wasser ganz unlöslich, in Säuren löst er sich unter SO_2-Abgabe. In SO_2-Lösung ist das Salz löslich, scheidet sich beim Kochen jedoch allmählich wieder aus. Auf 100° erhitzt, verliert es $3H_2O$, bei 280° wird SO_2 abgegeben und bei noch höheren Temperaturen entsteht schließlich In_2O_3 mit etwas In gemischt. Nach Bayer kann man diese Fällung des In mittels Na_2SO_3 zur quantitativen Bestimmung anwenden, da andere Metalle bei Gegenwart von NH_4-Salzen nicht gefällt werden. Ganz zuverlässig ist diese Methode jedoch nicht (Thiel[73])).

Indiumsulfat, $In_2(SO_4)_3$. In, In_2O_3 und $In(OH)_3$ sind in H_2SO_4 löslich; nach Ditte[25]) werden bei der Auflösung eines Grammäquivalents In in H_2SO_4 49039 cal, bei der des Oxyds (s. o.) 11537 cal frei. Beim Eindampfen der Lösung kann das Sulfat in Blättchen auskristallisiert werden. Die Kristallbildung erfolgt jedoch schwieriger als beim $ZnSO_4$; Winkler[4]) und Meyer[18]) konnten überhaupt keine Kristalle erhalten. Aus konzentrierter Lösung erhält man das wasserfreie Sulfat. Dieses löst sich in Wasser leicht unter Erwärmung auf und liefert beim Eindampfen der Lösung und nachherigem Trocknen bei 100° ein Salz von der Formel $In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Beim Stehen einer Indiumsulfatlösung im Exsikkator erhielt Meyer nach einiger Zeit eine weiße hygroskopische Kristallmasse, die scheinbar zum großen Teil aus $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$[78]) bestand, d. h. es handelt sich um Indiumsulfat, in dem ein Molekül H_2O durch H_2SO_4 ersetzt ist. Das wasserfreie Indiumsulfat verträgt schwache Glühhitze ohne Zersetzung; bei höherer Temperatur entstehen unlösliche basische Salze und bei starker Glühhitze resultiert schließlich das Oxyd. Mit $(NH_4)_2SO_4$, Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 bildet es Alaune und mit K_2SO_4 und Na_2SO_4 andere Doppelsulfate (s. w. u. S. 401). Nach Nilson und Pettersson[41]) beträgt das spez. Gew. 3,438, die spez. Wärme 0,1290, woraus sich das Molekularvolum zu 150,7 und die Molekularwärme zu 66,8 berechnen lassen.

Indiumnitrat, $2In(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Durch Auflösen von In, In_2O_3 oder $In(OH)_3$ in HNO_3 entsteht eine Lösung des Nitrats. Die neutrale Lösung ist kaum zum Kristallisieren zu bringen, aus stark sauren Lösungen dagegen scheidet sich das Nitrat in langen Säulen und Nadeln aus (Winkler[4,17])). Die Kristalle haben die Zusammensetzung $2In(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Längere Zeit auf 100° erhitzt, verliert diese Verbindung $6H_2O$ und geht in $2In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ über. Bei höherer Temperatur entsteht ein unlösliches basisches Salz und beim Glühen bleibt reines In_2O_3 zurück, doch gehen die letzten Spuren von Stickoxyden sehr schwer fort, erst mehrfaches Behandeln mit Wasser und Glühen bei ca. 1000° ergibt konstantes Gewicht.[73b])

Indiumphosphat entsteht als unlöslicher, weißer, voluminöser Niederschlag beim Zusammenbringen einer Indiumlösung mit Natriumphosphat (Winkler[4])). Die Zusammensetzung ist unbekannt.

Indiumcarbonat entsteht nach Reich und Richter[2]) und Winkler[4])

durch Zusatz von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ zu einer Indiumlösung. Bei Zusatz von $NaHCO_3$ entweicht gleichzeitig CO_2 (Winkler[17]). Der Niederschlag ist weiß und kristallinisch, in $(NH_4)_2CO_3$, jedenfalls infolge von Ammoniakatbildung, leicht löslich und aus der Lösung beim Kochen wieder abscheidbar. Im Überschuß von Na_2CO_3 löst er sich dementsprechend nicht. In Säuren löst er sich unter CO_2-Abgabe leicht auf. Beim Erhitzen geht das Carbonat in Oxyd über. Läßt man In in feuchter CO_2-haltiger Luft längere Zeit stehen, so bildet sich eine weiße Haut, die wohl aus Carbonat besteht. Die Bildung geht langsamer vor sich als beim Zink und beim Cadmium.

Indiumformiat. Durch Auflösen von $In(OH)_3$ in einem Überschuß von Ameisensäure und Eindampfen der Lösung erhielt Meyer[18]) kleine farblose Kristalle, die vermutlich das Indiumformiat darstellten, aber nicht analysiert worden sind. Die Kristalle sind in Wasser sehr leicht löslich. Eine neutrale Lösung wird beim Kochen durch Hydrolyse zersetzt.

Indiumacetat. Diese Verbindung wurde von Meyer[18]) durch Auflösen von $In(OH)_3$ in Eisessig und Eindampfen der Lösung, bis zur Kristallabscheidung erhalten. Beim Abkühlen der Lösung erhält man dann reichlich Kristalle, die sich aus Eisessig umkristallisieren lassen. Sie sind sehr unbeständig, werden durch Wasser unter Hydroxydbildung zersetzt und geben leicht Essigsäure ab.

Nach 12 Stunden langem Stehen über H_2SO_4 enthielten die Kristalle 50,93 Proz. Indiumoxyd, nach einem Tag bereits 52,17 Proz. Nachdem sie längere Zeit auf 160° erhitzt wurden, enthielten sie 87,86 Proz. und auf 180° erhitzt 94,81 Proz. Indiumoxyd. Aus diesen Zahlen ist die leichte Zersetzbarkeit zu ersehen.

Indiumoxalat, $In_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. Nach Böttger[11]) löst sich In beim Kochen in konzentrierter Oxalsäure auf, doch ist die Löslichkeit nicht groß. Denn beim Zusammenbringen einer Indiumlösung mit löslichen Oxalaten fällt Indiumoxalat aus. Die Fällung ist aber natürlich selbst aus konzentrierten Lösungen keine vollständige, doch führte ein Überschuß eines Oxalatsalzes zu einer weit vollständigeren Ausfällung als es Oxalsäure vermag, da die löslichen Salze dieser Säure viel mehr Oxalat-Ionen enthalten als sie selbst. Man erhält leicht einen kristallinischen Niederschlag. Winkler[17]) fand bei der Analyse 45,4 Proz. Indiumoxyd und 35,63 Proz. Oxalsäureanhydrid (C_2O_3). Hieraus läßt sich die Formel $In_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ ermitteln. Das Oxalat ist im Gegensatz zu dem Zinkoxalat in Ammoniak unlöslich (Huysse[60])). Beim Erhitzen dieses Körpers unter Luftabschluß bleibt nach Winkler ein Suboxyd zurück. Es könnte aber ebensogut ein Gemisch von In_2O_3 und In sein, eine Annahme, die vielleicht plausibler ist (siehe bei Oxydul S. 390). Nach Huysse[60]) eignet sich die Fällung des Indiums als Oxalat zum mikrochemischen Nachweis.

Indiumtartrat. In der Kälte ist $In(OH)_3$ in Weinsäure nur schwer löslich. Zur Darstellung des Tartrats bringt man eine Lösung von Weinsäure zum Sieden und setzt $In(OH)_3$ hinzu, bis nichts mehr gelöst wird und ein kleiner unlöslicher Überschuß vorhanden ist. Beim Abkühlen wird die Lösung klar. Im Exsikkator eingedampft, entsteht eine gallertartige Masse, die nicht zum Kristallisieren zu bringen ist.

Eine neutrale Lösung zerfällt beim Erwärmen infolge der Hydrolyse unter Hydroxydabscheidung, beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

Die Gegenwart von Ammoniak verhindert diese Fällung wie beim Aluminium und beim Gallium, da sich ein Komplex bildet (Meyer[18]).

Komplexsalze.

Es existieren feste Komplexverbindungen des Chlorids, Sulfids und Sulfats, sowie komplexe Weinsäureverbindungen in Lösung.

Komplexe des Chlorids.

Lithiumindiumchlorid. Durch Eindampfen einer gemischten Lösung von $InCl_3$ und LiCl in Salzsäure entstehen Kristalle, die den entsprechenden K- und NH_4-Verbindungen ähnlich sind, aber ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht analysiert werden konnten (Meyer[18]).

Kaliumindiumchlorid, $K_6[(InCl_3)_2 \cdot Cl_6] \cdot 3H_2O$. Diese Verbindung wurde von Meyer[18]) durch Eindampfen eines Lösungsgemisches von KCl und $InCl_3$ in Salzsäure erhalten. Sie bildet weiße, rhomboidale Tafeln, die sich allmählich in achtseitige Prismen umwandeln.

Ammoniumindiumchlorid, $(NH_4)_2 \cdot [InCl_3 \cdot Cl_2] \cdot H_2O$. Es wurde von Meyer[18]) in derselben Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, ist aber von anderem Typus als dieses.

Die Neigung des Indiumchlorids, mit Alkalichloriden Komplexverbindungen zu bilden, wurde schon von Winkler[17]) beobachtet, doch hat er keine dargestellt und untersucht. Sie sind in Wasser leicht löslich und es wäre sehr interessant zu erforschen, ob die komplexen Anionen in der Lösung existieren oder ob und wie weit sie in die Einzelionen zerlegt sind.

Komplexe des Indiumfluorids. Nach Huysse[60]) gibt Indiumchlorid mit NH_4F, im Überschuß versetzt, große, farblose Oktaeder von Ammoniumindiumfluorid, dessen Zusammensetzung aber nicht ermittelt wurde.

Komplexe des Indiumcyanids.

Das durch KCN gefällte Cyanid löst sich leicht in einem geringen Überschuß des Fällungsmittels auf. Der so erhaltene Komplex ist jedoch nicht sehr stabil, sondern wird beim Kochen hydrolysiert unter gleichzeitiger Abscheidung von $In(OH)_3$. Nach einiger Zeit ist die Abscheidung vollständig. Auch beim Stehen an der Luft scheidet die Lösung allmählich $In(OH)_3$ ab, was vielleicht daher rührt, daß das KCN sich in KOH und Ammoniumformiat umsetzt und demzufolge der Komplex zerfallen muß (Meyer[18]).

Komplexe des Indiumsulfids.

Während man aus schwachsauren Lösungen durch Fällen mit H_2S gelbes In_2S_3 erhält, entstehen bei der Behandlung von Indiumlösungen mit Alkalisulfiden weiße Niederschläge, die wohl zweifellos aus Alkalikomplexen bestehen.

Natriumindiumsulfid, $Na_2[In_2S_3 \cdot S] \cdot 2H_2O$.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. In_2O_3, 6 Tl. Soda und 6 Tl. S erhielt Schneider[31]) eine fast homogene rotbraune Schmelze. Durch Auslaugen mit H_2O erhält man eine klare Lösung, aus der sich dann allmählich ein voluminöser, schmutzigweißer Niederschlag von der oben angegebenen Zusammensetzung abscheidet.

Behandelt man diesen Niederschlag mit Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren, so bildet sich unter H_2S-Abgabe gelbes In_2S_3. In der Luft erhitzt, bildet sich basisches Indiumsulfat; im H_2-Strom erleidet der Körper keine Zersetzung. Aus dem Verhalten des Kaliumsalzes (s. d.) scheint hervorzugehen, daß in der klaren wässrigen Lösung, in der ein Überschuß von

Schwefelnatrium vorhanden sein muß, ein schwefelreicheres Anion, etwa $In_2S_3 \cdot S''_3$, sich vorfindet, welches aber instabil ist und in das Anion $In_2S_3 \cdot S''$ zerfällt, welches dann mit Na· eine schwerlösliche Verbindung gibt.

Kaliumindiumsulfid, $K_2S \cdot In_2S_3$. Schneider[31]) erhielt diesen Körper durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. In_2O_3, 6 Tl. Pottasche und 6 Tl. Schwefel. Beim Erkalten entstehen hyazinthrote, in Wasser unlösliche Kristalle, die aus glänzenden, quadratischen Blättchen bestehen. In dünner Schicht sind sie durchsichtig und rötlich-gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung an der Luft stabil, beim Erhitzen bildet sich basisches Indiumsulfat. Bei Luftabschluß erhitzt, wird der Körper nicht zersetzt, sondern nur etwas dunkler. Mit Säuren behandelt, verhält er sich wie die Natriumverbindung.

Setzt man zu einer Indiumlösung K_2S, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst (Meyer[18])). Enthält die Lösung etwas Säure, so entsteht gelbes In_2S_3, das sich aber ebenfalls im Überschuß zu einer farblosen Lösung auflöst. Diese Lösung wird durch Essigsäure nicht beeinflußt, setzt man aber eine stärkere Säure, z. B. HCl, hinzu, so fällt zuerst gelbes In_2S_3 aus, was nachher wieder unter Bildung von In··· aufgelöst wird. Beim Stehen an der Luft wird das K_2S zu K_2SO_4 oxydiert und dementsprechend fällt gelbes In_2S_3 aus. Beim Einleiten von H_2S in die Lösung wird das Indium auch, aber als weißer Körper, gefällt, da sich in der Lösung vorwiegend das Ion HS′ bildet und dieses das Gleichgewicht

$$K_{2n+2}[In_2S_3 \cdot S_{n+1}] \rightleftarrows n\,K_2S + K_2[In_2S_3 \cdot S]$$

nicht beeinflussen kann, d. h. die Reaktion verläuft in dem Sinne von links nach rechts. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß Indiumsalze durch KHS gefällt werden, daß aber der weiße Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder löslich ist.

Ammoniumindiumsulfid. Schwefelammon erzeugt in Indiumlösungen einen weißen Niederschlag (Reich und Richter[2, 3]), Winkler[4, 17]), Meyer[18])), der im Überschuß des Fällungsmittels in der Kälte fast unlöslich ist, beim Erwärmen sich jedoch auflöst, um sich beim Abkühlen wieder auszuscheiden. Beim Behandeln mit Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren geht der weiße Körper zuerst in gelbes In_2S_3 über. Daß Schwefelammon das gefällte Sulfid nicht wieder in der Kälte auflöst, ist durch die geringe S-Konzentration ohne weiteres erklärlich. Bei höheren Temperaturen dagegen ist das Schwefelammon mehr hydrolysiert und sein abgespaltenes NH_3 wirkt wohl lösend auf das Sulfid ein.

Über die Löslichkeit der gefällten Schwefelverbindung hat Meyer[18]) einige Versuche angestellt, die aber wenig beweisen. Es wurde 0,2608 g Indiumoxyd in HCl gelöst, gelbes Schwefelammon zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen und dann der Niederschlag abfiltriert und mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen. Durch Auflösen in HCl und etwas HNO_3 und Fällen mit Ammoniak wurden 0,2577 g Indiumoxyd erhalten. Es wurde also 0,0031 g = 1,15 Proz. Indium gelöst. Beim Stehenlassen des Filtrats schied sich allmählich der größte Teil des gelösten Indiums aus, infolge der Oxydation des Sulfids zu Sulfat. Ein ähnlicher Versuch wurde mit NH_4HS angestellt und 0,78 Proz. des Indiums gelöst. Aus dem Filtrat schied sich beim Stehen nichts mehr aus.

Es wurde bisher angenommen, daß die oben erwähnten, durch Einwirkung von K_2S, Na_2S oder $(NH_4)_2S$ erhaltenen Niederschläge aus

Indiumsulfhydrat — $In(HS)_3$ — bestanden. Diese Annahme wurde nie bestätigt und es scheint, rationeller zu sein, sie als wirkliche Komplexe aufzufassen. Eine genauere Untersuchung wäre demnach sehr wünschenswert.

Silberindiumsulfid, $Ag_2[In_2S_3 \cdot S]$. Schneider[31]) fand, daß die Verbindung $K_2[In_2S_3 \cdot S]$ bei Einwirkung von $AgNO_3$ sofort braun wird und dann später schwarz, ohne daß die Kristallform sich ändert. Dieser schwarze Körper soll das Silberindiumsulfid darstellen, doch ist er wohl höchstwahrscheinlich Ag_2S. Von HNO_3 wird er leicht unter S-Abscheidung angegriffen.

Komplexe des Indiumsulfats.

Indiumalaune und -doppelsulfate.

Alaune, $R_2SO_4 \cdot In_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ oder $RIn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Natrium- und Kaliumalaune existieren nicht.[2, 28]) Dargestellt sind die Alaune mit NH_4, Cs und Rb.

Indiumammoniumalaun, $NH_4 \cdot In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Rößler[32]) erhielt diesen Alaun, indem er eine Lösung äquivalenter Mengen $In_2(SO_4)_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ auf dem Wasserbade eindampfte. Nach längerem Stehen in der Kälte scheiden sich wasserhelle oktaedrische, Kristalle*) ab, die bei 100° alles Kristallwasser verlieren. Selbst beim Zerreiben bei gewöhnlicher Temperatur geht Wasser verloren. Der Alaun verwittert sehr leicht an der Luft. Bei 36° schmilzt er und der flüssige Teil der unvollständigen Schmelzung stellt eine wässrige Lösung des Alauns dar, während der feste Teil aus dem wasserärmeren Salz $NH_4 \cdot In(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ besteht. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr bedeutend. 1 Tl. Wasser löst bei 16° 2 Tl., bei 30° fast 4 Tl. Alaun. Die Lösung ist stark sauer und trübt sich beim Kochen unter Abscheidung eines weißen Pulvers (basisches Sulfat). Diese Erscheinung, sowie die saure Reaktion sind Folge der Hydrolyse. In Alkohol ist der Alaun unlöslich (siehe w. u. bei dem Doppelsulfat von In und NH_4).

Indiumrubidiumalaun, $RbIn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$[61, 62, 63]), entsteht beim Zusammenbringen heißer konzentrierter Lösungen der beiden Sulfate und Erkaltenlassen. Der Alaun scheidet sich in weißen Oktaedern aus. Erwärmt man die Lösung, so fängt sie einige Grade unter dem Siedepunkt an, sich infolge der Hydrolyse zu trüben, um dann beim weiteren Erhitzen fast alles Indium als Hydroxyd abzuscheiden, dem aber beträchtliche Mengen Rb, sowie H_2SO_4 beigemengt sind. Zusatz von H_2SO_4 oder HCl bedingt natürlich Zurückdrängung der Hydrolyse und somit ein sofortiges Auflösen des Niederschlags. Die Kristalle verwittern an der Luft und werden bröckelig. Schmelzpunkt 42°.[63]) 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 44,28 Tl. des Alauns.

Indiumcäsiumalaun, $Cs \cdot In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$[61, 62, 63]), entsteht auf dieselbe Weise wie der Rb-Alaun und besitzt fast dieselben Eigenschaften wie jener. Der beim Kochen der Lösung erhaltene Niederschlag enthält jedoch kein Cs und keine H_2SO_4. 100 Tl. H_2O lösen nach Chabrié und Rengade[61]) bei 16,5° 3,04 Tl. Alaun; nach Locke[65]) löst 1 l H_2O bei 25° von dem wasserfreien Salz 75,7 g, von dem wasserhaltigen 117,3 = 0,172 Mol. Er ist damit der leichtest lösliche der bekannten Cs-Alaune. Der Cs-Alaun eignet sich nach Huysse[60]) zum mikrochemischen Nachweis

*) In Frémys Encyclopédie chimique, Tome 3, Cahier 5, wird angegeben, der Alaun habe die Dichte 1,26. In der Literatur ist jedoch hierüber nichts zu finden. Rößler hat in einem Versuch 1,26 g zur Analyse benutzt, was der Verf. des Artikels bei Frémy wohl aus Versehen als spez. Gew. angenommen hat.

des Indiums bei Abwesenheit von Aluminium. Er scheint in verdünnter H_2SO_4 weniger löslich zu sein als in H_2O. Der Cs-Alaun ist scheinbar nicht so stark hydrolytisch gespalten als der Rb-Alaun. Diese Ansicht ist jedenfalls dadurch vorgetäuscht, daß die Rb-Alaunlösung konzentrierter als die des schwerlöslichen Cs-Alauns ist.

Doppelsulfate.

Ammoniumindiumsulfat, $NH_4 \cdot In(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.[28]) entsteht, wie beim Alaun erwähnt, bei der unvollständigen Schmelzung des letzteren. Kristallisiert man eine Lösung der beiden Sulfate des In und NH_4 oberhalb 36^0, so entsteht kein Alaun, sondern dieses wasserärmere Salz. Der Umwandlungspunkt von $NH_4 \cdot In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in $NH_4 \cdot In(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ist also 36^0.

Natriumindiumsulfat und Kaliumindiumsulfat.

Diese Salze mit demselben Wassergehalt wie das Ammoniumsalz wurden auch von Rößler[28]) erhalten. Beim Kochen der Lösungen entstehen weiße Niederschläge, die eine dem Alaunstein analoge Zusammensetzung haben. Das Kaliumsalz, welches analysiert wurde, hatte die Zusammensetzung $KIn(SO_4)_2 \cdot 2In(OH)_3$. Die Abscheidung erfolgt leichter aus verdünnten als aus konzentrierten Lösungen. In Wasser sind diese Salze fast unlöslich. Daß das Wasser in diesen alaunsteinähnlichen Verbindungen nicht als gewöhnliches Kristallwasser vorhanden ist, geht daraus hervor, daß sie es erst bei einer Temperatur, bei der auch Schwefelsäure zu entweichen beginnt, abgeben.

Erwähnenswert ist vielleicht, daß Meyer[18]) keine nach molekularen Verhältnissen zusammengesetzte Doppelverbindungen von $In_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4 erhalten konnte, doch hat er wohl nicht die richtigen Versuchsbedingungen gewählt.

Doppelnitrat.

Ammoniumindiumnitrat. Dennis und Geer[71]) fanden, daß das Indiumnitrat bei Gegenwart von NH_4NO_3 als weißes kristallinisches Doppelnitrat ausgeschieden werden kann.

Verbindungen mit organischen Stoffen.

Indiumalkyle sind noch nicht dargestellt worden.

Verbindungen mit Pyridin und Chinolin.

Indiumchlorid-Pyridin, $InCl_3 \cdot 3Py$.

Diese interessante Verbindung ist von Renz[69]) dargestellt worden. Eine analoge Verbindung existiert auch beim Thallium. Man erhält sie auf folgende Weise. $InCl_3$ wird in Alkohol gelöst und Pyridin zugesetzt. Nach kurzer Zeit fällt die Verbindung aus. Sie besteht aus feinen weißen Nadeln, welche bei 253^0 schmelzen[72]) und im Gegensatz zum freien $InCl_3$ nicht hygroskopisch sind. Sie ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Äther unlöslich. Beim Erwärmen mit H_2O fällt $In(OH)_3$ aus. Diese Indiumchloridpyridinverbindung eignet sich zur Trennung des In von Fe und Al.[71, 72])

Indiumchlorid-Pyridinchlorhydrat, $InCl_3 \cdot 3PyHCl$.

Auch von Renz[65]) dargestellt. Sie scheidet sich aus gemischten salzsauren Lösungen von $InCl_3$ und PyHCl nach längerem Stehen in kleinen glänzenden Kristalle ab. Man konzentriert auf dem Wasserbade und behandelt mit Amylalkohol, um das überschüssige PyHCl zu entfernen. Die Kristalle sind in Amylalkohol und in Äther unlöslich.

Indiumchlorid-Chinolinchlorhydrat, $InCl_3 \cdot 4(ChinHCl)$.

Nach Renz[69]) erhält man diesen Körper, indem $In(OH)_3$ in verdünnter HCl gelöst und zu dieser Lösung eine solche von Chinolinchlorhydrat gesetzt wird. Die Doppelverbindung kristallisiert in weißen Nädelchen aus, die mit wenig Alkohol gewaschen werden. Durch H_2O wird die Verbindung unter Bildung von $In(OH)_3$ zersetzt, in HCl ist sie löslich, ebenso in Alkohol, in Äther dagegen unlöslich.

Indiumacetylacetonat, $\{(CH_3 \cdot CO)_2 : CH\}_3In$.

Zur Darstellung verfährt man nach Chabrié und Rengade[61]) wie folgt: $In_2(SO_4)_3$ wird mit $Ba(OH)_2$, unter Vermeidung eines Überschusses des letzteren, gefällt. Der Niederschlag wird getrocknet und mit absolutem Alkohol gewaschen. Man kocht dann 8 Stunden am Rückflußkühler mit Acetylaceton und abs. Alkohol, filtriert ab und dampft die Lösung ein. Es entstehen so weiße, hexagonale Prismen. Die Verbindung schmilzt bei 183°, bei 260—280° verflüchtigt sie sich langsam und bei 280° tritt Zersetzung ein. In H_2O ist sie unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol oder Säure dagegen löslich. In kaltem abs. Alkohol ist sie fast unlöslich, in siedendem leicht löslich. HNO_3 löst diesen Körper leicht in der Kälte ohne Zersetzung. In Äthylenbromid ist der Körper löslich und eine Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedepunktmethode in diesem Lösungsmittel ergab den Wert 405. Für $In(CH{=}(CO-CH_3)_2)_3$ ist das M.-G. 411, wodurch die Richtigkeit dieser Formel und die Dreiwertigkeit des In bestätigt wird.[62])

Literatur.

1863.

1) Reich und Richter, Journ. f. prakt. Chem. **89**, 441, 1863.
2) Dieselben, Journ. f. prakt. Chem. **90**, 172, 1863.
2a) Vgl. hierzu Jahresb. für 1877, S. 253. Das Original (American Chemist. **7**, 339, 1877) war nicht zugänglich.
2b) Rössing, Geschichte der Metalle (1901), S. 129.

1864.

3) Dieselben, Journ. f. prakt. Chem. **92**, 480, 1864.

1865.

4) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **94**, 1, 1865.
5) Weselsky, Journ. f. prakt. Chem. **94**, 443, 1865.
6) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **95**, 414, 1865.
7) Schrötter, Journ. f. prakt. Chem. **95**, 441, 1865 (Spektrum).
8) Schrötter-Kachler, Journ. f. prakt. Chem. **96**, 447, 1865.
9) Streng, Berg- u. Hüttenm.Ztg. **24**, 191, 1865.
10) Müller, Pogg. Ann. **124**, 637, 1865 (Spektrum).

1866.

11) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. **98**, 26 und Dingl. Journ. **182**, 139, 1866.
12) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **98**, 344, 1866.
13) Bunsen, Lieb. Ann. **138**, 282, 1866.

1867.

14) Hoppe-Seyler, Lieb. Ann. **140**, 247 (1866) und Journ. f. prakt. Chem. **100**, 381, 1867.
15) Richter, C. R. **64**, 827, 1867.
16) Chem. News **15**, 208 und Dingl. Journ. **184**, 456, 1867.

1868.

17) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 273 (1867) und Ann. chim. phys. (IV) **13**, 490, 1868.

1869.

18) R. E. Meyer, Zeitschr. f. Chem. **4**, 150, 429 (1868) und Lieb. Ann. **150**, 137 und Ann. chim. phys. (4) **18**, 421, 1869.
19) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. **107**, 39, 1869.
20) Thalén, Ann. chim. phys. (IV) **18**, 244, 1869 (Spektrum).
21) Fizeau, C. R. **68**, 1125 und Pogg. Ann. **138**, 31, 1869.

1870.

22) Mendelejeff, Bull. de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersb. 445, 1870.
23) Stolba, Dingl. Journ. **198**, 223, 1870.

1871.

24) Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 28 und Ann. chim. phys. (IV) **23**, 50, 1871.
25) Ditte, C. R. **72**, 858 und **73**, 108, 1871.

1872.

26) Bayer, Lieb. Ann. **158**, 372, 1871 und Ann. chim. phys. (IV) **23**, 50, 1872.
27) Phillips, Chem. News **26**, 2, 1872 (Spekulationen über At.-Gew.).

1873.

28) Rößler, Journ. f. prakt. Chem. (II) **7**, 14, 1873.
29) Bottone, Pogg. Ann. **150**, 644, 1873.

1874.

30) Tanner, Chem. News **30**, 141, 1874.
31) Schneider, Pogg. Ann., Jubelband, 158 und Journ. f. prakt. Chem. (II) **9**, 209, 1874.

1876.

32) Nilson, Ber. d. d. Chem. Ges. **9**, 1059 und 1142, 1876.
33) Delachanel und Mermet, Bull. (II) **25**, 197, 1876.
34) Clayden und Heycock, Phyl. Mag. (V) **2**, 387, 1876 (Spektrum).

1877.

35) Nilson, Journ. f. prakt. Chem. (II), **16**, 241, 1877.

1878.

36) Lockyer, Proc. Roy. Soc. **27**, 279, 1878 (Spektrum).
37) A. und D. Denegri, Gazz. chim. ital. **8**, 120, 1878.
38) Liveing und Dewar, Proc. Roy. Soc. **28**, 367, 1878 (Spektrum).

1879.

39) Jungfleisch, Bull. (II) **31**, 50, 1879.
40) Meyer und Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 609, 1879.

1880.

41) Nilson und Pettersson, Ber. d. d. Chem. Ges. **13**, 1459, 1880.
42) Schönn, Wied. Ann. **9**, 483, 1880 (Spektrum).
43) Schucht, Berg- und Hüttenm. Ztg. **39**, 121, 1880.

1882.

44) Erhard, Wied. Ann. **14**, 504 und Journ. d. Phys. (II), **1**, 432, 1882.
45) Hartley, Trans. Roy. Dub. Soc. (II) **1**, 231, 1881 (Spektrum).

1883.

46) Hartley und Adeney, Phil. Trans. **175**, 63, 1883 (Spektrum).

1885.

47) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **100**, 701, 1885.

1887.

48) Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. (II), **35**, 142, 1887.

1888.

49) Nilson und Pettersson, C. R. **107**, 500 und Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 657, 1888.

50) Roberts-Austen, Phil. Trans. **179**, 339, 1888.

1889.

51) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **55**, 666, 1889.

1890.

52) Dieselben, Journ. Chem. Soc. **57**, 376, 1890.

1893.

53) Gladstone, Chem. News **67**, 94, 1893.

54) Kayser und Runge, Wied. Ann. **48**, 126, 1893 (Spektrum).

55) Wilde, Proc. Roy. Soc. **53**, 369, 1893 (Spektrum).

1896.

56) Gladstone, Proc. Roy. Soc. **60**, 140, 1896.

1897.

57) Hartley und Ramage, Proc. Roy. Soc. **60**, 35, 393 und Proc. Chem. Soc. **13**, 11, 1896 und Journ. Chem. Soc. **71**, 533, 1897.

58) Roberts-Austen, Phil. Trans. **187**, 417, 1896; Hartley und Ramage, Journ. Chem. Soc. **71**, 533, 1897.

1898.

59) Atkinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 797, 1898.

1900.

60) Huysse, Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 9 und Chem. Centralbl. 1900, I, 317 und 1901, I, 515, 1900.

1901.

61) Chabrié und Rengade, C. R. **131**, 1300, 1901.

62) Dieselben, C. R. **132**, 472, 1901.

63) Dieselben, Bull. (III) **25**, 566, 1901.

64) Benoist, C. R. **132**, 774, 1901.

65) Locke, Amer. Chem. Journ. **26**, 166, 1901.

66) Kley, Mineral Industry **10**, 566, 1901.

67) Renz, Ber. d. d. Chem. Ges. **34**, 2763, 1901.

1903.

68) Derselbe, Ber. d. d. Chem. Ges. **36**, (a) 1847, (b) 2751, (c) 4394. 1903.

69) Derselbe, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 101, 1903.

70) Sachs, Zeitschr. f. Kryst. und Min. **38**, 495, 1903.

1904.

71) Dennis und Geer, Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 961, 1904.

72) Renz, Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 2110, 1904.

73) Thiel, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 280, sowie die vorläufigen Abh. Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 119 und Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 175, 1904.

73a) Bull. soc. chim. **49**, 452, 1888.

1905.

73b) Julius Meyer, Z. anorg. Chem. **47**, 281, 1905.

74) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281, 1904.

75) Chabrié und Bouchonnet, C. R. **140**, 90, 1905.

76) Rimatori, Chem. Centralbl. II, 644, 1905.

77) Classen, Ausgewählte Methoden, I, S. 664.

78) Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch der anorg. Chem. (1877), Bd. II, S. 477.

79) Hampe, Jahresber. I, 388, 1888.

Thallium, Tl.

Atomgewicht des Thalliums, Tl = 204,04.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Thallium besitzt zwei verschiedene H-Äquivalente. Das erste, aus den Thalloverbindungen abgeleitete, beträgt 204 und entspricht der Verbindungsform TlX, das zweite, aus den Thalliverbindungen abgeleitete, beträgt 68 und entspricht der Verbindungsform TlX_3. Wir nehmen eine Zahl von der Größenordnung 204, welche dem ersten H-Äquivalent gleich ist und das Dreifache des zweiten Äquivalents beträgt, als das Atomgewicht des Thalliums an, denn dieselbe befindet sich im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro. Die kleinste in dem normalen Doppelvolum des Dampfes des Thalliummonochlorids enthaltene Menge Thallium ist von der Größenordnung des Atomgewichts.

Auch das Verhalten der Thalliumverbindungen in verschiedenen Lösungen steht im Einklange mit unserem Atomgewicht.

In wässrigen Lösungen tritt es sowohl als Kation $Tl^{\cdot}$, wie auch als Kation $Tl^{\cdots}$ (Thallo- und Thalliion) auf, doch wird das Auftreten des letzteren von einer Hydrolyse begleitet.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit. Die aus der spezifischen Wärme des metallischen Thalliums und unserem Atomgewicht abgeleitete Atomwärme beträgt 6,86.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus. Das einwertige Thallium ist isomorph mit einigen anderen einwertigen Elementen, das dreiwertige bildet, wenn auch schwer, Alaune, wie die übrigen dreiwertigen Elemente dieser Untergruppe.

4. Mit dem periodischen Gesetz. Die Eigenschaften des Thalliums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 204 eines in der Gruppe III, Reihe 11 (III—11) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Da seit dem Jahre 1894 keine Atomgewichtsbestimmung des Thalliums ausgeführt worden ist, so blieb mir nur übrig aus den in dem Werke von Clarke (1897) enthaltenen Daten und Verhältniszahlen für jede einzelne Bestimmung die Atomgewichtswerte in der üblichen Weise neu zu berechnen.

1. Lamy[1]), 1862, analysierte

a) das Sulfat. 3,423 g Tl_2SO_4 ergaben 1,578 g $BaSO_4$. Daraus folgt Tl = 205,22. Es ist schon hier zu bemerken, daß das Bariumsulfat Thallium „mitreißen" muß und dies müßte ceteris paribus zu einem kleineren Atom-

gewicht führen. Wird dagegen das „mitgerissene" Thalliumsulfat beim Glühen verflüchtigt, so findet man ein höheres Atomgewicht, wie es in der Tat der Fall ist.

b) Im Thallochlorid wurde das Chlor als Chlorsilber gewogen. Es wurden drei Versuche ausgeführt, wobei 3,000—3,912 g TlCl eingewogen und 1,8015—2,346 g AgCl erhalten wurden. Aus dem Verhältnis 166,915 TlCl : 100 AgCl berechne ich das Atomgewicht Tl = 203,87. Wird mit dem AgCl das TlCl mitgerissen, d. h. vom ersteren okkludiert, so führt dies zu einem zu kleinen Atomgewicht.

2. Werther[2]), 1864. Die Atomgewichtsbestimmung geschah nach zwei Methoden.

a) TlJ wurde durch Zink und Kalilauge reduziert und im Filtrat das Jod bestimmt. In fünf Versuchen wurde 0,385—2,072 g TlJ verwendet und 0,273—1,472 g AgJ gefunden. Aus dem Verhältnis 141,012 TlJ : 100 AgJ berechne ich das Atomgewicht Tl = 204,26.

b) TlJ wurde mit ammoniakalischem Silbernitrat zersetzt und das erhaltene Jodsilber gewogen. Es wurden drei Versuche ausgeführt.

TlJ = 1,375—1,540 g; AgJ = 0,978—1,095 g.

Aus dem Verhältnis 140,635 TlJ : 100 AgJ berechne ich das Atomgewicht Tl = 203,37. Das Jodsilber muß hier Thallojodid okkludiert haben und deshalb ist das Atomgewicht so niedrig.

3. Hebberling[3]), 1865, bediente sich zweier Methoden.

a) Thallosulfat, 0,856—1,4195 g Tl_2SO_4, wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Chlorbarium 0,3957—0,6534 g $BaSO_4$ erhalten, oder 100 Teile $BaSO_4$ aus 216,699 Teilen Tl_2SO_4. Daraus berechne ich das Atomgewicht Tl = 204,97. Diese Zahl ist offenbar aus dem unter 1a) angegebenen Grunde zu hoch.

b) Thallochlorid, 0,2984 und 0,5452 g TlCl wurde in wässriger Lösung mit Silbernitrat gefällt und 0,1791—0,3278 g AgCl erhalten. Aus dem Verhältnis 166,465 TlCl : 100 AgCl berechne ich das Atomgewicht Tl = 203,22. Diese zu niedrige Zahl erklärt sich durch eine Okklusion von Thallochlorid im Chlorsilber.

4. Crookes[4]), 1873. Nachdem des Verfassers früher[5]) (1864) publizierte, nicht übereinstimmende, nach fünf verschiedenen Methoden ausgeführte Versuche die Zahl Tl = 202,96 ergeben hatten, führte Crookes, 1873, eine sehr eingehende Untersuchung über das Atomgewicht des Thalliums aus. Was die Reinigung des Materials, die benutzten Wagen und genauen Gewichte und die damit ausgeführten Wägungen, teils im Vakuum, anbelangt, so muß diese Arbeit als eine ganz ungewöhnliche, mustergültige erklärt werden. Doch hat die klassische Untersuchung zwei schwache Punkte, aber nur für den ersten Punkt ist der Verfasser verantwortlich. Erstens benutzte Crookes nur eine Methode, die durch keine zweite kontrolliert wurde, nämlich die Überführung gewogener Mengen des Thalliummetalls in das Thallonitrat. Zweitens aber erhalten wir eine fast täglich wachsende Sicherheit darüber, daß das Atomgewicht des Stickstoffs, wie es von Stas ermittelt wurde, auf mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle unrichtig ist. Da aber gerade das Atomgewicht des Thalliums mit Hilfe des Atomgewichts des Stickstoffs von Crookes gemessen wurde, so überträgt sich die Unsicherheit des letzteren auf das erstere. Die Differenz zwischen dem alten und dem neuen Atomgewicht des Stickstoffs führt, wie ich unten zeigen

werde, eine Differenz von —0,10 im Atomgewicht des Thalliums mit sich. Was nützt es dann, daß Crookes bei seinen Wägungen noch Millionstel eines grain (0,065 g), d. i. 0,00000007 g angibt.

Es wurden von Crookes zehn Versuche ausgeführt und die Gewichte der Substanzen werden in grains mit sechs Dezimalstellen angegeben. Ich führe nur an, daß im metrischen Maße die angewandten Mengen Thalliummetall zwischen 11,9—37,9 g schwankten.

Aus 100 Teilen Thallium wurden 130,3875—130,3930 Teile, im Mittel 130,3910 Teile $TlNO_3$ erhalten.

Mit dem alten Atomgewicht des Stickstoffs, nach Stas N = 14,04, berechne ich das Atomgewicht im Mittel zu Tl = 204,14 (Minimum = 204,126; Maximum = 204,163).

Mit dem neuen Atomgewicht des Stickstoffs, welches sich aus gravimetrischen und gasometrischen Messungen übereinstimmend zu N = 14,01 ergibt, berechne ich das Atomgewicht im Mittel zu Tl = 204,04 (Minimum = 204,027; Maximum = 204,064).

5. Lepierre[6]), 1893, bestimmte das Atomgewicht des Thalliums nach fünf verschiedenen Methoden. Alle Wägungen sind auf das Vakuum korrigiert.

a) Aus Thallosulfat wurde bei Gegenwart von Ammoniumoxalat das Metall elektrolytisch abgeschieden. Es wurden drei Versuche mit 1,8935 bis 2,8112 g Tl_2SO_4 ausgeführt und 1,5327—2,2759 g Tl erhalten, im Mittel aus 100 Teilen Tl_2SO_4 80,953 Teile Tl. Daraus folgt das Atomgewicht Tl = 204,14.

b) Gewogene Mengen Thallioxyd wurden mittels schwefliger Säure reduziert und das Metall durch Elektrolyse abgeschieden.

2,5417 und 3,2216 g Tl_2O_3 ergaben 2,2742—2,8829 g Tl oder 100 Tl_2O_3 ergaben 89,481 g Tl. Daraus folgt das Atomgewicht Tl = 204,16.

Zu a) und b) bemerke ich noch, daß aus Oxalatlösungen durch Elektrolyse leicht kohlenstoffhaltige, also zu schwere Metalle, ausgeschieden werden. Aus diesem Grunde halte ich die beiden Zahlen Tl = 204,14 und 204,16 für etwas zu hoch.

c) Thalliumnitrat wurde im Silbertiegel mit reinem Kalihydrat geschmolzen und das erhaltene Thallioxyd nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol gewogen. Es wurde aus 2,7591 g $TlNO_3$ 2,3649 g Tl_2O_3 erhalten. Daraus berechnet sich mit dem alten Atomgewicht des N = 14,04 ... Tl = 204,22, mit dem neuen Atomgewicht des N = 14,01 .... Tl = 204,04.

d) Thallosulfat wurde nach der unter c) angeführten Methode in das Thallioxyd übergeführt. Aus 2,3478 und 3,1012 g Tl_2SO_4 wurde 2,1239 und 2,8056 g Tl_2O_3 erhalten, oder aus 100 Teilen des ersteren 90,465 Teile des letzteren. Daraus berechne ich Tl = 203,99.

e) Kristallisiertes Thallioxyd wurde im Wasserstoffstrome reduziert und das erhaltene Wasser gewogen. Es wurden 2,7873—4,0213 g betragende Mengen Tl_2O_3 eingewogen und 0,3301—0,4761 g Wasser erhalten, oder auf 100 Teile Tl_2O_3 11,837 Teile H_2O. Daraus berechnet sich das Atomgewicht Tl = 204,29.

6. Wells und Penfield[7]), 1894, führten bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung zwei Bestimmungen des Atomgewichts aus, welche den Zweck hatten, die Homogenität des in dem wiederholt umkristallisierten Thalliumnitrat und der ersten Mutterlauge enthaltenen Thalliums zu prüfen. Es wurde

das Thallochlorid gelöst und das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt. Aus 3,3415 und 3,9146 g TlCl wurde 1,9968 und 2,3393 g AgCl erhalten. Clarke gibt das Verhältnis 167,342 TlCl : 100 AgCl, woraus ich das Atomgewicht Tl = 204,48 berechne, eine Zahl, die keinen Fortschritt gegen die früheren bedeutet.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Tl =
Lamy	1862	$Tl_2SO_4 : BaSO_4$	205,22*
Crookes	1864	fünf verschied. Verhältnisse	202,96*
Werther	1864	TlJ : AgJ	204,26*
		TlJ : AgJ	203,37*
Hebberling	1865	$Tl_2SO_4 : BaSO_4$	204,97*
		TlCl : AgCl	203,22*
Crookes	1873	$Tl : TlNO_3$ mit N = 14,04	204,14
		mit N = 14,01	204,04
Lepierre	1893	$Tl_2SO_4 : Tl$	204,14
		$Tl_2O_3 : 2Tl$	204,16
		$2TlNO_3 : Tl_2O_3$ mit N = 14,04	204,22
		mit N = 14,01	204,04
		$Tl_2SO_4 : Tl_2O_3$	203,99
		$Tl_2O_3 : 3H_2O$	204,29
Wells u. Penfield	1894	TlCl : AgCl	204,48*

Die Zahlen, die aus den oben angegebenen Gründen sicher als ungenau bestimmt angesehen werden müssen, habe ich mit einem Sternchen bezeichnet. Als die am meisten verläßlichen Zahlen betrachte ich die von Crookes: Tl = 204,04 und von Lepierre: Tl = 204,04 mit N = 14,01 berechneten. Solange keine mit den modernsten Mitteln ausgeführte Untersuchung vorliegt, nehme ich als das Atomgewicht des Thalliums die Zahl

Tl = 204,04 (II)

an, mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der zweiten Dezimalstelle.

Die internationale Atomgewichtskommission nimmt das aus sämtlichen Bestimmungen von Clarke berechnete Mittel Tl = 204,1 als Atomgewicht des Thalliums an.

1) Lamy, Ann. chim. phys. (3) **67**, 410; Lieb. Ann. **126**, 81.
2) Werther, Journ. prakt. Chem. **92**, 197.
3) Hebberling, Lieb. Ann. **134**, 12.
4) Crookes, Phil. Trans. **163**, 277, 1873.
5) Crookes, Chem. News 1864; Journ. prakt. Chem. **92**, 277.
6) Lepierre, Bull. Soc. Chim. (3) **9**, 166 und **11**, 423.
7) Wells und Penfield, Amer. Journ. Sc. (3) **47**, 466.

Brauner.

Vorkommen. Das Thallium gehört zu denjenigen Elementen, die sich in weitester Verbreitung, aber stets nur in sehr geringer Konzentration in der Erdrinde finden. Als wesentlicher Mineralbestandteil ist es nur einmal in einem schwedischen Minerale aufgefunden worden, das sein Entdecker Nordenskiöld Crookesit genannt hat[68]) Es ist dies ein Kupferselenid, in dem 16 bis 18 Proz. Thallium und 3 bis 5 Proz. Silber enthalten sind. Im übrigen entspricht das natürliche Vorkommen des Thalliums in charakteristischer Weise der Doppelnatur, die sich in den chemischen und physi-

kalischen Eigenschaften des Elements offenbart. Es tritt einerseits als Begleiter von Schwermetallen auf, andererseits als Vertreter der Alkalimetalle zusammen mit Kalium, Rubidium und Cäsium. Dem Schwermetallcharakter entspricht die weite Verbreitung in Kiesen und Blenden, in denen das Thallium in untergeordneter Menge ein ständiger Begleiter der Sulfide des Eisens, Kupfers und Zinks zu sein scheint. Aus den Kiesen, die in den Schwefelsäurefabriken mit Kammerbetrieb abgeröstet werden, gelangen die Thalliumverbindungen vermöge ihrer Flüchtigkeit in die Flugkanäle, wo sie sich teilweise im Flugstaube absetzen, teilweise aber werden sie mit den Gasen in die Bleikammern fortgeführt, wo das Sulfat sich im Bodenschlamme konzentriert. Diese beiden Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation: Flugstaub und Kammerschlamm, bilden neben den Kiesen selbst Materialien für die Gewinnung des Thalliums.

Literatur über das Vorkommen des Thalliums als Begleiter von Schwermetallen: In Produkten der Hochöfen [11]), im Wismut [12]), im käuflichen Tellur [27]), im Braunstein [37]), in Erzen und Hüttenprodukten des Harzes [45]), in Zinkblenden und den daraus gewonnenen Laugen [46]), im Sphalerit [86]), in Pyriten [128]), in Uranpräparaten [147]) im Rohzink [150]), im Platin [203]), in Pyriten [209]), im Hämatit, [210]) im Lorandit [153]), im Markasit. [214]). Über die weite Verbreitung des Thalliums in Erzen siehe auch Hartley und Ramage. [521])

Die nahen Beziehungen des Thalliums zu den Alkalimetallen finden ihren Ausdruck in einer anderen Gruppe des natürlichen Vorkommens; in dieser Gruppe findet sich das Element in alkalihaltigen Silicaten, in Kalisalzen und in Salzsolen.

Literatur über das Vorkommen des Thalliums als Begleiter von Alkalimetallen: im Nauheimer Salz und in dem von Orb und Dürrenberg [8]), im Lepidolith und Zinnwaldit 0,006 Proz. [25, 34]), im Carnallit und den anderen Staßfurter Salzen [107]), im Kaliumalaun der Insel Volcano [119]), in den Salzen von Kalusz in Galizien. [137])

Geschichte der Entdeckung. Das Thallium wurde im Jahre 1861 zuerst von Crookes im Kammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz auf spektralanalytischem Wege entdeckt, aber nicht in reinem Zustande isoliert.

Der Name stammt vom griechischen θάλλος (grüner Zweig) und deutet hin auf die grüne Färbung, des glühenden Dampfes der Thalliumverbindungen, sowie auf die charakteristische Linie, die das Spektrum aufweist. Im größeren Maßstabe rein dargestellt und als Metall charakterisiert hat das Thallium zuerst Lamy unabhängig von Crookes im Jahre 1862. Sein Material war der Schlamm der Bleikammern von Loos. Zwischen den beiden Entdeckern entspann sich ein Prioritätsstreit, der von beiden Seiten mit ziemlicher Schärfe geführt wurde.*)

Literatur zur Entdeckungsgeschichte: Entdeckung, Spektrum [1]), Verbindungen [3]), Crookes [17]) (Priorität), Entdeckung, Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften des Metalls und seiner Verbindungen [2, 2a]). Ausführliche Darstellung der Forschungsergebnisse bis zum Jahre 1865. [44])

Darstellung. Das geeignetste Rohmaterial zur Gewinnung des Thalliums bildet der Flugstaub oder der Kammerschlamm der Schwefelsäurefabriken. In diesen Produkten ist das Thallium zum größten Teile als lösliches Sulfat vorhanden, kann also durch Auskochen mit Wasser extrahiert werden; der Auszug wird dann mit einer Lösung von Natriumchlorid oder

---

*) Crookes sprach zuerst die Vermutung aus, das Thallium sei ein Metalloid, das mit Schwefel, Selen und Tellur in eine Gruppe zu stellen sei, während Lamy die Schwermetallnatur des Elements erkannte und es rein darstellen lehrte.

Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch schwer lösliches Thallochlorid gefällt wird, oder das Metall wird durch Einstellen von Zink oder elektrolytisch aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden. Komplizierter gestaltet sich die Gewinnung des Thalliums aus den Kiesen (Pyriten).

1. Darstellung aus Kiesen (Pyriten). Zur Extraktion des Thalliums aus Kiesen werden dieselben nach Crookes[1]) mit HCl unter Zusatz von HNO_3 gelöst. Die Lösung wird mit etwas H_2SO_4 eingedampft, der Rückstand mit Wasser stark verdünnt und die Lösung filtriert. Man übersättigt dann mit Soda, fügt einen Überschuß von Cyankalium hinzu und erwärmt, wodurch Blei und Wismut gefällt werden. Im Filtrat werden durch Einleiten von H_2S, Tl, Cd und Hg gefällt; mit verdünnter, warmer H_2SO_4 löst man aus dem Niederschlage das Cadmiumsulfid heraus und trennt dann die Sulfide von Tl und Hg mit verdünnter HNO_3. Aus der Lösung des Thalliumnitrats scheidet man das Metall mittels Zink ab. — Eine andere, von Crookes angegebene Methode beruht auf der Destillation der Kiese aus eisernen Retorten. Hierbei verflüchtigen sich die Sulfide von Cu, Fe und Tl, die beim Kochen des Destillats mit Ätznatron zurückbleiben und mit H_2SO_4 und HNO_3 gelöst werden. Aus der Lösung fällt man nach Reduktion mit Natriumsulfit das Thallium als Chlorür. Aus dem Filtrate wird der letzte Rest des Thalliums durch Jodkalium, zusammen mit Kupferjodür, ausgeschieden. Die Trennung von Cu und Tl geschieht mittels Überführung in die Doppelcyanide und Fällung des Tl durch H_2S. Schließlich führt man das aus der Hauptmenge erhaltene Chlorür, sowie das Sulfür in Sulfat über und scheidet das Metall elektrolytisch ab. Vgl. Wöhler.[66])

2. Aus Bleikammerschlamm. Lamy[2]) sowie Crookes[1]) neutralisieren den Bleikammerschlamm mit Bleioxyd oder Kalk und fällen aus dem konzentrierten wässrigen Auszuge das Thallium als Chlorür. Nach Böttger[21, 24]) soll man den Wasserauszug des Schlammes alkalisch machen und kochen; aus dem schwarzen Niederschlage löst Oxalsäure das Thallium, das auf Zusatz von Cyankalium durch Fällen mit H_2S rein erhalten wird.

3. Aus Flugstaub. Nach Crookes[1]) und nach Carstanjen[65]) wird der Flugstaub mit Wasser ausgekocht und aus dem wässrigen Auszuge das Thallium entweder zunächst als Chlorür oder mit Zink als metallisches Thallium gefällt; in beiden Fällen führt man in Sulfat über; aus der Lösung des letzteren scheidet man das Metall am zweckmäßigsten durch Elektrolyse ab. Das mit Zink oder auf elektrolytischem Wege gefällte Metall wird nach Carstanjen unter Wasser geknetet, mit dem Hammer zu Würfeln geschlagen und noch einmal eingeschmolzen. — Werther[27, 28]) führt das Tl im Flugstaube durch Kochen mit Na_2CO_3 in Carbonat über, fällt aus der Lösung Tl_2S, oxydiert letzteres zu Tl_2SO_4, fällt die Lösung mit Jodkalium und schmilzt das TlJ mit Cyankalium zusammen. — Wöhler[66]) konstruiert zur Abscheidung des Thalliums aus der Sulfatlösung ein galvanisches Element in der Weise, daß er in die Thalliumlösung ein mit einer Membran unten verschlossenes Glasrohr einhängt, in welches eine Zinkplatte in verdünnte H_2SO_4 eintaucht. Die Zinkplatte ist durch einen Draht mit der Thalliumlösung leitend verbunden. An dem Drahte setzt sich das Thallium in schönen Kristallblättchen ab. — Nach Wöhler kann man auch das Chlorür auf metallisches Tl verarbeiten, indem man 20 Teile mit 8 Teilen Soda und 1 Teil Kienruß bei mäßiger Rotglut schmilzt. — Weitere Verfahren geben Böttger[21]) und Gunning[73]) an, letzterer für solche Flugstaubsorten, die einen Teil des Thalliums als Oxyd enthalten, aus denen also Wasser nicht alles Thallium ausziehen würde.

Schaffner[87]) reinigt das aus dem Flugstaubauszuge gefällte Rohchlorür durch abwechselndes Überführen in Sulfat und Wiederausfällung mit HCl. — Stolba[96]) scheidet das Thallium aus dem Flugstaube als Thalliumalaun ab. — Krause[109]) gründet seine Darstellung des Thalliums aus dem Flugstaube auf die Tatsache, daß TlCl beim Eintragen in geschmolzenes Natriumbisulfat oder beim Kochen mit einer Lösung dieses Salzes leicht in Tl_2SO_4 umgewandelt wird.

Die Ausfällung des der Fällung mit HCl entgehenden Thalliums mit Jodkalium empfiehlt Nietzki.[110]) Die Umwandlung des Chlorürs in Metall kann nach ihm auch direkt geschehen, indem man es mit angesäuertem Wasser und Zink behandelt. — Die Gewinnung von Thallium aus Zink behandelt Schumann[159]), die Darstellung aus Zinkblende Bartlett.[167]) — Aus Zinksulfatlauge gewann Bunsen[46]) (s. unter

Vorkommen) Thallium durch Fällung mit Zink, Trennung des so erhaltenen Tl-Cu-Cd-Gemisches mit verdünnter H_2SO_4, wodurch Tl und Cd gelöst werden, und schließlicher Fällung des Thalliums als Jodür. Förster[216]) kocht den Flugstaub (3 kg) mit 8 bis 10 Liter Wasser unter Einblasen von Dampf eine halbe Stunde lang aus, zieht die erhaltene braune Lösung ab, verrührt sie mit 2 kg Kochsalz und wäscht das abgeschiedene TlCl mit Kochsalzlösung. Dieses noch arsenhaltige Chlorür wird in Sulfat übergeführt und nochmals mit Chlornatrium gefällt; man erhält so aus 3 kg Flugstaub 30 bis 50 g reines TlCl. Man erhitzt dasselbe dann mit der doppelten der zur Bildung des neutralen Sulfats notwendigen Menge von H_2SO_4, erhitzt, bis reichlich Säuredämpfe auftreten und elektrolysiert die verdünnte Lösung. Als Kathode wird ein aus dünnem Kupferblech bestehender, 4,5 ccm breiter Ring von ca. 100 qcm Oberfläche benutzt, der sich im Boden einer hochwandigen Glasschale befindet, als Anoden dienen zwei wagerecht über der Kathode angebrachte Platinbleche mit je 7 bis 8 qcm Oberfläche. Zwischen Kathode und Anoden bewegen sich die Flüge eines Rührers, um die von der Kathode nach oben wachsenden Thalliumkristalle an der Berührung mit der Anode zu hindern. Man elektrolysiert mit 1,3 bis 1,5 Amp. und 3,5 V. Das in glänzenden großen Blättern und Nadeln abgeschiedene Thallium wird von der sauren Lauge befreit, mit Wasser übergossen und unter Cyankalium zusammengeschmolzen. Es ist dies wohl die einfachste und vollkommenste Methode, um reines Thallium aus Flugstaub zu gewinnen.

Käufliches Thallium enthält stets etwas Blei, welches aus schwach salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder durch Eindampfen der Sulfatlösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure entfernt wird.

Physikalische Eigenschaften des Thalliums. Das Thallium ist ein sehr weiches, schneid- und hämmerbares Metall, welches auf frischer Schnittfläche glänzend wie Quecksilber erscheint, an der Luft aber sofort anläuft und grau wird. Härte 1,2[281]), also weicher als Blei.

Das Metall muß unter luftfreiem Wasser, besser noch unter Glyzerin oder Stearinöl aufbewahrt werden.[80]) Das geschmolzene Metall erstarrt kristallinisch und zeigt dann beim Biegen die Erscheinung des „Schreiens“. Aus schwefelsaurer Lösung erhält man es durch Elektrolyse an der Kathode in glänzenden Nadeln und Blättern (Förster[216])). Die absolute Festigkeit und Elastizität des Thalliums ist geringer als die des Bleis.[1, 2])

Spezifisches Gewicht des Metalls nach Crookes[1]) 11,81, gehämmert 11,88 in Drahtform 11,91, nach Lamy[2]) 11,862, nach Werther[27]) 11,777 bis 11,9, des geschmolzenen Metalls nach de la Rive[13]) 11,853, bezogen auf Wasser von 11°. Das spezifische Gewicht des Thalliums liegt demnach zwischen dem des Bleis 11,3 und dem des Quecksilbers 13,6.

Schmelzpunkt: Lamy: 290°, Crookes: 285°. Wenig oberhalb des Schmelzpunktes wird die Verflüchtigung merklich, erfolgt aber erst oberhalb 1650° energisch, so daß diese Temperatur dem Siedepunkt naheliegen dürfte. H. Biltz.[213]) Bei Weißglut siedet das Metall und ist im Wasserstoffstrome destillierbar.

Schmelzwärme 5,12 cal. Heycock und Neville.[199])

Spezifische Wärme 0,0325—0,0335, Regnault.[4]) Atomwärme bei — 85° 6,12, bei + 60° 6,65, Schmitz.[261])

Ausdehnung: Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40°: 0,00003021, Verlängerung der Längenheit von 0—100°: 0,003135, Fizeau[76]), Volumänderung beim Schmelzen: 1 g des Metalls dehnt sich um 0,0027 ccm aus = 3,1 Proz.[205, 205a]) — Schmelzwärme für 1 g des Metalls 5120 cal.[282])

Spez. Refraktion: 0,106; Atomrefraktion: 21,6, Gladstone[214a])

für den kristallisierten Zustand der Salze 22,14 (geltend für die D-Linie), Pope.[214b]

Elektrische Leitfähigkeit. Thallium ist ein ziemlich schlechter Leiter, ähnlich wie Blei: $\lambda = 9{,}163 - 0{,}036894\,t + 0{,}00008104\,t^2$.[13, 14] (Leitfähigkeit des harten Silbers bei 0^0 gleich 100.) Thallium ist diamagnetisch.[283]

Dampfdichte oberhalb 1700^0 beobachtet: 14,77, berechnet für Tl_2: 14,11.[162, 165, 212, 213]

Der Dampf des Thalliums färbt die Flamme intensiv grün, das Flammenspektrum zeigt eine helle grüne Linie, $\lambda = 535$; weiteres findet man im allgemeinen Bande.

Chemische Eigenschaften des Metalls. Thalliummetall scheint durch Wasserstoff nicht angegriffen zu werden.[103] Die Halogene wirken energisch bei gewöhnlicher Temperatur ein; Fluor[284] so heftig, daß das Metall schmilzt und zur Rotglut gebracht wird. In der Wärme findet direkte Vereinigung mit Schwefel, Selen und Tellur statt.[80] Phosphor scheint nur oberflächlich zu reagieren[2, 65, 75], energisch dagegen Arsen und Antimon bei der Schmelztemperatur.[65] Flüssiges Ammoniak ist ohne Einwirkung[285], ebenso Stickstoff oder Kohlensäure.[75] — Luft und Sauerstoff bilden auf dem Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Oxydschicht, hierbei entsteht Tl_2O und Tl_2O_3. Ozon bildet Tl_2O_3, bei 100^0 ist die Reaktion sehr lebhaft.[33, 286] Unter luftfreiem Wasser bleibt das Metall glänzend[80], bei Rotglut zersetzt es Wasser. Goodwin[336] gibt an, daß das Metall Wasser schon in der Kälte in sehr geringem Maße zersetzt. Hydroperoxyd oxydiert unter Sauerstoffentwicklung lebhaft zu Tl_2O_3.[38, 56] Alkohol wirkt langsam unter Bildung von Thalliumalkoholat ein. Mineralsäuren lösen Thallium unter Wasserstoffentwicklung auf und zwar Salpetersäure am leichtesten, weniger leicht Schwefelsäure, schwer Chlorwasserstoffsäure. Dies entspricht den Löslichkeitsverhältnissen der entsprechenden Salze. Sehr schwer wirkt trotz großer Löslichkeit des TlF Fluorwasserstoffsäure, vielleicht wegen ihrer geringen Dissoziation. Thalliummetall fällt[47] aus Kupfer-, Silber-, Gold-, Quecksilber- und Bleilösungen die Metalle aus, wie es der Stellung des Metalls in der Spannungsreihe entspricht. Mit Quecksilber bildet Thallium Amalgame (s. Band II, 2, S. 596), auch mit anderen Metallen legiert es sich leicht.[71, 161, 170, 186, 199, 235, 275]

Allgemeine Charakteristik der Thalliumverbindungen.

Das Thallium tritt in zwei Wertigkeitsstufen auf; es bildet Thalloionen $Tl^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ Ionen; außerdem sind Komplexe bekannt, in denen beide Wertigkeitsstufen auftreten (Thallithalloverbindungen).

1. Das Thalloion und die Thalloverbindungen. Das einwertige Thallium vereinigt in sich die Charaktere eines den Alkalimetallen nahe stehenden Elements mit denen eines Schwermetalls von der Art des Bleis. Die Base Thallohydroxyd ist in Wasser leicht löslich, ihre Lösung reagiert stark alkalisch und zieht energisch Kohlensäure aus der Luft an, verhält sich also wie die Lauge einer starken Base. Die Thallosalze sind farblos, meist gut kristallisiert und fast sämtlich kristallwasserfrei, wie die des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und Cäsiums. Sie sind relativ leicht flüchtig. Ihre Löslichkeit ist, abgesehen vom Carbonat und Fluorid des Lithiums, eine geringere als die der Alkalisalze. Zum Vergleich mögen folgende Zahlen dienen.

100 g H_2O lösen[287]) g Salz

	15,5°	18°	62°	100,8°			
Tl_2CO_3	4,02	5,2	12,9	22,4			
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	100°
Li_2CO_3	1,54	1,41	1,33	—	—	1,18	0,73
K_2SO_4	7,35	9,22	11,11	—	—	16,50	24,1
Tl_2SO_4	2,70	3,70	4,87	—	—	9,21	18,45
KNO_3	13,27	20,89	31,59	45,85	63,90	85,57	
$CsNO_3$	9,33	14,9	23,0	33,9	47,2	64,4	
$TlNO_3$	3,91	6,22	9,55	14,3	20,9	30,4	

Das Thallosalz der Platinchlorwasserstoffsäure, Tl_2PtCl_6, ist schwerer löslich als das entsprechende Cäsiumsalz und schließt sich nach Kristallform und Verhalten den Alkaliplatinchloriden durchaus an. Hierzu kommt, daß $Tl^{\cdot}$ das Kalium, Rubidium und Cäsium in sämtlichen Doppelsalzen direkt vertreten kann, ohne daß der Typus und die Kristallform geändert wird. Diese Äquivalenz tritt besonders deutlich in den Thalliumalaunen $Tl^{\cdot}R^{\cdots}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zutage, wie auch in den zahlreichen anderen Isomorphiebeziehungen zwischen Alkalisalzen und Thallosalzen.

Literatur der Isomorphien: Perchlorate[55]), Phosphate[81, 92, 134]), Tl- und NH_4-Salze[102]), Isomorphie und Isometrie[111]), Dithionate[132]), Chlorate[180]), Isomorphismus von K- und Tl-Salzen[271]), Trihalogenide[202]), Nitrate.[329]) [330]) Andere Beziehungen.[196, 288])

Andererseits erweist sich das Thallium schon mit Rücksicht auf sein hohes spezifisches Gewicht 11,8, sowie auf sein hohes Atomgewicht, 204, als ein Schwermetall. Die Schwerlöslichkeit und das Aussehen des Chlorids, Bromids und Jodids läßt das einwertige Thallium als ein Analogon des Silbers und des Bleis erscheinen, ebenso die Schwerlöslichkeit des Chromats und die Fällung seines schwarzen Sulfids Tl_2S durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung.

Zum Vergleich der Größenordnung der Löslichkeit der Halogenide von Ag, Tl und Pb dienen folgende Angaben in Mol/lit für 25° (Landolt-Börnstein, Tabellen).

	Cl	Br	J
Ag	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-7}$
Tl	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-3}$ (18°)
Pb	$3,88 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-3}$

Elektrolytische Lösungstension (Zersetzungsspannung) des Metalls. Der Wert für die Lösungstension des Thalliums in $Tl^{\cdot}$-Lösungen und damit die Stellung von $Tl^{\cdot}$ in der Spannungsreihe ist von Neumann[289]) bestimmt worden. Nach den Messungen von Spencer[278]) und Shukow[280]) entspricht jedoch die Konzentrationsvariation des Potentials der Nernstschen Formel keineswegs.

Neumann fand die Potentiale:

$Tl^{\cdot}$ in gesätt. Sulfat gegen Normalelektrode	+ 0,674	Volt
„ „ „ Chlorid „ „	+ 0,711	„
„ „ „ Nitrat „ „	+ 0,671	„
„ „ $^1/_{100}$ norm. Lösung beliebiger Salze	+ 0,715	„

Den elektrolytischen Lösungsdruck P gegen eine ionennormale Lösung, in der der osmotische Druck der Ionen zu 22 Atm. angenommen wird, berechnet Neumann nach der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

unter der Annahme des Ostwaldschen Nullpotentials bei 17° zu $7{,}7 \times 10^2$ Atm. — Nimmt man nach Nernst das Potential des Wasserstoffs zum Nullpunkt, so ergibt sich für Thallium $\varepsilon_h = +0{,}322$ Volt.

Hiernach stände das Thallium in der Spannungsreihe zwischen Fe und Co.

Ioneneigenschaften. Die Wanderungsgeschwindigkeit des $Tl^{\cdot}$-Ions ist von der gleichen Größenordnung wie die der Ionen $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, nämlich $l_{18} = 66{,}0$ (für $K^{\cdot} = 64{,}7$) (Kohlrausch); die elektrische Leitfähigkeit der Thallosalze zeigt annähernd denselben Gang wie die anderer einwertiger Kationen[290], doch lassen sich gewisse Unterschiede beim Vergleich der K- und der Tl-Salze feststellen, wie die Messungen von Abegg und Spencer[273]) zeigen:

Verdünnung v	Λ f. äq. norm. $^1/_2 K_2C_2O_4$ ca.	Λ $^1/_2 Tl_2C_2O_4$	Λ $^1/_2 Tl_2CO_3$	Λ $^1/_2 Tl_2SO_4$
32	121	105	93,5	113,1
64	127	118	107,3	122,9
128	132	128,5	119,2	131,2
256	137	139	129,9	138,3
512	139	147,7	137,1	143,1
1024	142	153,5	143,4	146,4
$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$	21	48,5	50	33

Bei v = 32 ist Λ für $Tl_2C_2O_4$ und Tl_2CO_3 noch wesentlich kleiner als für $K_2C_2O_4$ und Tl_2SO_4, was auf Komplexbildung beim Thallooxalat deutet. Bei großen Verdünnungen jedoch übertrifft die Leitfähigkeit des Oxalats und Carbonats des Thalliums die der anderen Salze, so daß die Hydrolyse ganz deutlich hervortritt. Dem entsprechen auch die auffällig großen Werte 48,5 und 50 für $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$.

Ferner finden Abegg und Spencer[278]), daß ein erheblicher Zusatz von Oxalat-Ion zur Lösung des Thallooxalats, eine Löslichkeitszunahme dieses Salzes bewirkt, woraus auf die Gegenwart komplexer Thallooxalationen $[TlC_2O_4]'$ geschlossen werden muß.

Elektroaffinität des $Tl^{\cdot}$-Ions. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Thallosalze weisen auf eine ziemlich starke Elektroaffinität des Ions $Tl^{\cdot}$ hin. TlOH ist eine relativ starke Base; dies ergibt sich auch aus der von Ostwald[149]) gemessenen Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäureäthylesters mit Thallohydroxyd, die von derselben Größenordnung ist, wie die des Kaliumhydroxyds (158 bezw. 161). Immerhin bedingt die Schwermetallnatur des Thalliums eine erhebliche Abschwächung der Elektroaffinität den Alkalimetallionen gegenüber. Eine solche gibt sich sowohl in der vorhandenen Fähigkeit zur Komplexbildung, ferner in der Schwerlöslichkeit der Salze, wie auch in den folgenden thermochemischen Daten zu erkennen:

Bildungswärmen[104, 127, 130, 142]):

1) $Tl + O + H = TlOH + 56{,}9$ cal
$K + O + H = KOH + 103{,}2$ „

2) $2Tl + O = Tl_2O + 42{,}2$ cal
$2K + O = K_2O + 97{,}1$ „
$2Ag + O = Ag_2O + 6{,}0$ „

3) $2Tl + O + H_2O = 2TlOH + 85{,}4$ cal
$2K + O + H_2O = 2KOH + 164{,}6$ „

Die Bildungswärmen haben demnach beim Kalium etwa den doppelten Wert. Charakteristische Unterschiede zeigen außerdem die Hydratationswärmen von Tl_2O und K_2O:*)

$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH + 3{,}23 \text{ cal}$$
$$K_2O + H_2O = 2KOH + 42{,}1 \text{ „}$$

Der niedrigen Hydratationswärme von Tl_2O entspricht die Tatsache, daß TlOH schon bei 100° völlig entwässert wird (Lamy); in dieser Beziehung verhält sich die Base also ähnlich wie Silber- oder Quecksilberoxyd.

2. Das Thalliion und die Thalliverbindungen. Der chemische Charakter der Thalliverbindungen weicht von dem der Thalloverbindungen sehr erheblich ab. Das Ion $Tl^{\cdots}$ ist nur sehr schwach elektroaffin, das Hydrat $Tl(OH)_3$ ist eine sehr schwache schwerlösliche Base, die ihrem ganzen Verhalten nach sich mit Goldhydroxyd vergleichen läßt. Hiermit steht im Zusammenhang, daß die Thalliverbindungen einerseits starke hydrolytische Spaltung, andererseits mannigfaltige Komplexbildungen zeigen.

Thallisalze werden, soweit nicht stark komplex, durch Wasser unter Abscheidung von braunem $Tl(OH)_3$ zersetzt; Alkalien, Alkalicarbonate und Erdalkalicarbonate fällen aus der Lösung der Thallisalze ebenfalls $Tl(OH)_3$ aus. Bei Gegenwart eines Überschusses von Ammoniumsalzen tritt die Fällung mit NH_3 nicht ein. Reduktionsmittel reduzieren zu einwertigem Thallium. So fällt mit Schwefelammonium das schwarze Thallosulfid Tl_2S neben Schwefel aus. Durch Jodwasserstoffsäure wird sowohl das Oxyd Tl_2O_3 wie die Thallisalze unter Jodabscheidung reduziert:

$$Tl^{\cdots} + 3J' = TlJ + J_2.$$

Thallichlorid und Thallinitrat sind niedrig schmelzende, sehr leicht lösliche kristallisierte Salze.

Hydrolyse der Thallisalze. Die Tendenz zur Hydrolyse variiert bei den Thallisalzen mit der Tendenz ihrer Anionen zur Komplexbildung. Während das Chlorid gegen Wasser verhältnismäßig beständig ist, werden Thallinitrat und -sulfat in Berührung mit Wasser weitgehend zersetzt; diese Salze können daher nur aus saurer Lösung dargestellt werden. Die Untersuchung des hydrolytischen Gleichgewichts:

$$Tl(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftarrows Tl(OH)_3 + 3HNO_3$$

von beiden Seiten her ergab nach den Messungen von Abegg und Spencer[273]) für die Konstante des Massenwirkungsgesetzes $k = b^3/a$ als Mittel sämtlicher Bestimmungen den Wert 13,6, wo a die molare Konzentration von $Tl(NO_3)_3$, b die der freien HNO_3 bedeutet.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger der ausgeführten Bestimmungen:

*) Vgl. Bd. II, 2, S. 3.

	Gesamt-HNO₃ Mol	Im Gleichgewicht b freie HNO_3	a $Tl(NO_3)_3$	$\frac{b^3}{a}$
$Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0,4443	0,4239	0,00683	11
"	0,2568	0,2540	0,00094	17
"	2,7180	1,4277	0,4301	7
$Tl(OH)_3 + HNO_3$	0,4785	0,4594	0,006389	15
"	0,8648	0,7411	0,04125	10
"	0,4307	0,4154	0,00511	14

Die relativ gute Konstanz dieses Wertes bei wechselnder Konzentration der Komponenten des Gleichgewichts zeigt, daß die Hydrolyse nicht stufenweise, sondern an allen drei Valenzen gleichzeitig erfolgt.

Komplexbildung. Die große Tendenz des $Tl^{\cdots}$, mit schwachen Anionen stabile Komplexanionen zu bilden, tritt in der Existenz einer großen Reihe von Doppelsalzen zutage, deren am häufigsten vorkommende Typen $M^I TlX_4{}^I$ und $M_3{}^I TlX_6{}^I$ sind. Schon das relativ starke Cl'-Ion bildet einen sehr beständigen Komplex, wie sich aus der sehr geringen Hydrolysierbarkeit, namentlich bei Überschuß von Cl', ergibt. Auch die erhebliche Löslichkeit von AgCl in Thallinitratlösung[249]) (s. w. u.) rührt von der weitgehenden Inanspruchnahme des Cl'-Ions durch das $Tl^{\cdots}$ zur Komplexbildung her. Während im Chlorid aber noch merkliche Mengen von $Tl^{\cdots}$, z. B. durch seine OH'-Fällbarkeit nachzuweisen sind, steigt, wie gewöhnlich, die Beständigkeit der Komplexbindung mit zunehmender Schwäche des Einzelanions. Das tritt z. B hervor bei der Beeinflussung des Oxydationspotentials (s. folgender Abschnitt, Tab. S. 417), das um so tiefer herabgedrückt wird, je weiter das betreffende Anion das $Tl^{\cdots}$ durch Komplexbindung entfernt. Sogar die freien Säuren solcher Komplexionen sind darstellbar, z. B. die Thallichlorwasserstoffsäure $HTlCl_4 \cdot 3H_2O$, die der Aurichlorwasserstoffsäure $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ analog zusammengesetzt ist. Interessant ist auch das Auftreten von Doppelnitraten des dreiwertigen Thalliums.*)

Schließlich prägt sich die Neigung zur Komplexbildung besonders deutlich in der Existenz von stark komplexen Thalliumalkylverbindungen vom Typus $[TlR_2]^{\cdot}X'$ aus, wo R ein Alkyl oder Aryl, X Hydroxyl oder ein Säurerest ist. In solchen Verbindungen ist $Tl^{\cdots}$ in der Kälte durch Ammoniak nicht fällbar und Hydrolyse tritt erst bei starker Verdünnung auf. Das elektrochemische Verhalten des Thalliumdiäthylchlorids $[Tl(C_2H_5)_2]Cl$ entspricht dem eines starken binären Elektrolyten. R. J. Meyer und Bertheim[263]), Shukoff.[280])
(Über die Komplexe mit Thallosalzen s. w. u.)

3. Übergang von Thallo- und Thalliverbindungen ineinander. Intermediäre Verbindungen. Die Oxydationskraft und die Tendenz zur eigenen Reduktion ist für das Ion $Tl^{\cdots}$ sehr groß. Thallisalze werden daher durch alle reduzierend wirkenden Mittel praktisch vollständig in Thallosalze über-

*) Das stark elektroaffine Anion NO_3' besitzt nur eine geringe Neigung zur Doppelsalzbildung.[291]) Die Bildung von stabilen Doppelnitraten ist auf einen engen Kreis von Metallen beschränkt; außer bei den seltenen Erden kennt man solche mit Sicherheit nur beim Wismut, beim Gold, beim dreiwertigen Thallium und beim Uran, also bei Metallen von hohem Atomgewicht, die schwach elektroaffine Kationen bilden.

geführt, z. B. durch H_2S, HBr, HJ, SO_2, H_2O_2, $H_2C_2O_4$, HCNS usw. Umgekehrt verlangen Thalloverbindungen sehr starke Oxydationsmittel, um in die Tl^{III}-Stufe übergeführt zu werden. Allerdings erleichtert die Gegenwart schwacher Anionen die Oxydation sehr wesentlich, indem sie das entstehende $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ in Komplexe binden. Die quantitativen Verhältnisse ergeben sich aus den Messungen der Oxydationspotentiale von gemischten Thalli-Thallolösungen, die Abegg und Spencer[273]) gemessen haben.*) Es ergibt sich darnach die Tendenz des $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions, in $Tl^{\cdot}$-Ion überzugehen, für die Lösung der Nitrate zu

$$\varepsilon_{h\,Tl^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Tl^{\cdot}} = 1{,}199 + 0{,}029 \log \frac{i}{o} \text{ Volt},$$

wo i und o die Konzentrationen der beiden Ionengattungen bedeuten. Die Konstante 1,199 ergibt sich als Durchschnitt aus den Potentialmessungen und bedeutet die in Volt gemessene Oxydationskraft bei Gleichheit der Ionenkonzentrationen $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$, bezogen auf die Entladungstendenz von $H^{\cdot}$ zu H_2 als Nullpunkt. Die Werte werden für ein beträchtliches Verdünnungsintervall konstant befunden, woraus die bemerkenswerte Tatsache folgt, daß der Dissoziationszustand des Thallo- und des Thallisalzes in diesem ganzen Gebiete der gleiche ist, daß also beide Salze vollständig ionisiert sind, eine Tatsache die in Anbetracht der schwachen Elektroaffinität des $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions auf Rechnung des starken Anions NO_3' zu setzen ist. Analog liegen die Verhältnisse bei gemischten Lösungen der Sulfate, während die Potentiale bei den Chloriden um etwa 0,3 Volt niedriger, also nach der Reduktionsseite zu liegen, ein Zeichen für die geringe Konzentration an $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in solchen Lösungen resp. für die starke Neigung des Thallichlorids zur Komplexbildung; in verdünnteren Lösungen zerfallen diese Komplexe, wie der Umstand zeigt, daß die Potentiale sich dann denen der Nitratlösung nähern, also wieder ansteigen. Weitere Potentialmessungen ergeben, daß die Tendenz des $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions zur Komplexbildung in folgender Ordnung der Anionen steigt:

Cl', $H_2C_4O_6''$ Tartrat, $H_3C_2O_2'$, CNO', C_2O_4'', Br', NO_2', J', CNS', SO_3'', CN', S_2O_3''.

Die Komplexbildung folgt also, wie folgende Tabelle**) zeigt, auch hier im wesentlichen der Elektroaffinitätsreihe der Anionen.

Konzentrationsverhältnis $Tl^{III} : Tl^{I}$	Anion	Säureüberschuß	ε_h
1 : 1	Nitrat	0,3 Mol HNO_3	1,199
1 : 1	„	0,413 Mol HNO_3	1,193
1 : 1	„	1,0 Mol HNO_3	1,173
1 : 1	Sulfat	0,0903 Mol H_2SO_4	1,163
1 : 1	„	0,226 „ „	1,156
1,18 : 1	Chlorid	0,0235 Mol HCl	0,934
1 : 1	„	0,105 „ „	0,859
1 : 1	„	0,190 „ „	0,828
1 : 3 ($TlCl_3 \cdot 3TlCl$)	„	0,00069 „ „	0,963 gesättigt; 1,041 $^1/_{100}$-gesättigt

*) Die Lösungen enthielten stets einen Säureüberschuß, um die Hydrolyse zu vermeiden.

**) Einige Messungen aus der Originaltabelle sind hier fortgelassen.

Konzentrationsverhältnis $Tl^{III} : Tl^{I}$	Anion	Säureüberschuß	ε_h
5,4 : 1	Tartrat	0,042 Mol HCl	0,897
5,4 : 1	Acetat	0,042 " "	0,860
5,4 : 1	Cyanat	0,042 " "	0,844
5,4 : 1	Oxalat	0,042 " "	0,765
5,4 : 1	Bromid	0,042 " "	0,751
5,4 : 1	Nitrit	0,042 " "	0,676
5,4 : 1	Jodid	0,042 " "	0,664
5,4 : 1	Rhodanid	0,042 " "	0,603
5,4 : 1	Sulfit	0,042 " "	0,341
5,4 : 1	Cyanid	0,042 " "	0,308
5,4 : 1	Thiosulfat	0,042 " "	0,126

Bezüglich des Gleichgewichts von Thallo- und Thallisalz mit Thalliummetall ergibt sich, daß es ein Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdots}/Tl. = 10^{-52,2}$ erfordert, d. h. daß Thallisalz durch Thallium praktisch vollkommen reduziert wird.

Die Oxydationskraft des Sauerstoffs gegen Wasserstoff[292]) liegt dem $Tl^{\cdots}$-$Tl^{\cdot}$-Potential (für Nitrat) 1,19 Volt sehr nahe; die Oxydation einer Thallonitratlösung durch Sauerstoff führt daher zu einem Gleichgewicht; die Einwirkung vollzieht sich aber nur bei Gegenwart eines anodisch polarisierten platinierten Platinbleches als Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit. Unter diesen Umständen wird das Oxydationsgleichgewicht mit O_2 von 1 Atm. Druck erreicht, wenn $TlNO_3$ zu ca. 2 Proz. oxydiert ist; das Potential des entstehenden Gemisches $Tl^{\cdot} + Tl^{\cdots}$ ist dann konstant und hat den Wert des Sauerstoffpotentials. Gefunden wurde

$$\varepsilon = -1{,}1385 \pm 0{,}001 \text{ Volt.}$$

Chlor und Brom oxydieren Thallolösungen praktisch vollständig und zwar in viel weitgehenderem Maße als nach ihren Oxydationspotentialen gegenüber dem von $Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl^{\cdots}$ zu erwarten wäre. Dies liegt daran, daß das entstehende Thallihaloid in hohem Grade komplex ist und daher die aktive Masse der $Tl^{\cdots}$-Ionen herabgeht.[273]) (Siehe die obige Tabelle.) Jod führt unter Umständen nur eine partielle Oxydation herbei (s. w. u. S. 439.)

Kaliumpermanganat oxydiert Thallolösungen vollständig.[13, 19, 65]) Bei dem gegenseitigen Übergange von Thallo- und Thalli-Verbindungen ineinander tritt unter allen Umständen die Gelegenheit auf, daß $Tl^{\cdot}$ mit komplexen Tl^{III}-Anionen sich kombinieren; und da diese Kombinationen durch geringe Löslichkeit ausgezeichnet sind, so treten sie durchweg in fester Form als intermediäre Übergangsstufen auf. Ihre beständigsten Typen sind

$$Tl^{\cdots}X'_3 \cdot 3Tl^{\cdot}X' \text{ und } Tl^{\cdots}X'_3 \cdot Tl^{\cdot}X'.$$

Beispiele solcher Verbindungen sind folgende:

a) $TlCl_3 \cdot 3TlCl$; $TlBr_3 \cdot 3TlBr$; $TlCl_3 . 3TlBr$ usw.

b) $TlBr_3 \cdot TlBr$; $TlCy_3 \cdot TlCy$; $Tl_2(SO_4)_3 . Tl_2SO_4$; $Tl_2S_3 \cdot Tl_2S$; $Tl_2(C_2O_4)_3 \cdot Tl_2(C_2O_4)$ usw.

Hierin zeigt sich sowohl die ausgesprochene Neigung des schwach elektroaffinen Ions $Tl^{\cdots}$, stabile Komplexe zu bilden, wie die des $Tl^{\cdot}$ zur Bildung schwerlöslicher Salze. Hiermit steht im Zusammenhange, daß Thallisalze mit oxydablen Anionen wie z. B. C_2O_4'' oder $C_2H_3O_2'$, die man nur bei Gegenwart von schwach ionisierenden Lösungsmitteln darstellen kann, bei Gegenwart von Wasser unter gegenseitiger Reaktion ihrer Ionen sofort die stabileren

Tl^{I}-Tl^{III}-Reduktionsprodukte liefern. Ist das Anion sehr schwach elektroaffin, so ist $Tl^{\cdots}$ überhaupt nicht existenzfähig, sondern nur als Neutralteil eines komplexen Anions. $TlCy_3$ kann beispielsweise auf keine Art erhalten werden; man gewinnt vielmehr stets das partielle Reduktionsprodukt, den sehr beständigen Komplex $TlCy_3 \cdot TlCy = Tl^{\cdot}(TlCy_4)'$. Rabe und Steinmetz[253, 281]), R. J. Meyer und Goldschmidt[254]), Abegg und Spencer.[273, 278])

Bei der Elektrolyse einer neutralen Lösung von Thallosalz mit Platinelektroden scheidet sich an der Anode Tl_2O_3 ab. (Siehe Bestimmung des Thalliums.)

Die anodischen Zersetzungskurven des Nitrats zeigen nach M. Bose[272]) zwei Zersetzungspunkte, von denen der niedrigere bei 1,08 Volt schlecht definiert ist, während der höhere bei 1,43 Volt der Abscheidung des Oxyds Tl_2O_3 entspricht; in Sulfatlösungen ist nur der letztere zu beobachten; wird eine Spannung von 1,81 Volt beim Nitrat, von 2,27 Volt beim Sulfat überschritten, so scheidet sich plötzlich in der Lösung $Tl(OH)_3$ aus, wahrscheinlich infolge der oxydierenden Einwirkung des an der Thalliumoxydanode entwickelten ozonisierten Sauerstoffs und nachfolgender hydrolytischer Spaltung des so gebildeten Thallisalzes. Auch ältere Beobachtungen über anodische Oxydabscheidung liegen vor.[8, 72, 75])

Über die Elektrolyse von TlOH, bei der sich an der Kathode Tl, an der Anode Tl_2O_3 abscheidet, berichtet Jonas.[257]) Die EMK des aus $Tl|TlOH\text{-}Lsg|Tl_2O_3$ hergestellten umkehrbaren Elements (Thalliumakkumulator) liegt zwischen 0,56 und 0,63 Volt.

Man kann seine EMK als herrührend von der Übergangstendenz $Tl^{\cdots} \rightarrow Tl^{\cdot}$ ansehen; sie ist deshalb soviel kleiner als das Normalpotential der äquivalenten Nitratmischung ($\varepsilon_h = 1{,}19$ V), weil hier die $Tl^{\cdots}$-Konzentration wegen der sehr geringen $Tl(OH)_3$-Löslichkeit und seiner Beeinflussung durch die erhebliche OH'-Konzentration der Lösung äußerst gering ist.

Die Stellung des Thalliums im periodischen System und seine Beziehungen zu den Homologen. — Das Thallium mit dem Atomgewicht 204 bildet im periodischen System der Elemente das Endglied der dritten Gruppe, und zwar steht es in der Nebengruppe und folgt in dieser den Elementen Gallium und Indium. In der Horizontalreihe steht es zwischen Quecksilber 200 und Blei 207. Ein exakter Vergleich der Eigenschaften des Thalliums mit denen des Galliums und Indiums ist wegen der ungenügenden Kenntnis der beiden letzteren Elemente schwer durchzuführen. Die Atomgewichte, die spezifischen Gewichte und die Schmelzpunkte steigen regelmäßig an; die spezifischen Wärmen fallen.

	Ga	In	Tl
Atomgewicht	69,8	113,4	204,04
Spezifisches Gewicht	5,9	7,4	11,8
Schmelzpunkt	30°	176°	290°
Spezifische Wärme	0,0802	0,0569	0,0335

Über die Basizitätsverhältnisse läßt sich mit Sicherheit nichts aussagen, doch scheint es, wenn man die Elemente in ihrer dreiwertigen Stufe miteinander vergleicht, als sei das dem Zink und Cadmium verwandte Indium der stärkste Basenbildner in der Gruppe. Auf eine relativ schwächere Affinität des Galliums und des dreiwertigen Thalliums weist die im Vergleich zum Indium leichtere Hydrolysierbarkeit der Verbindungen dieser Elemente hin. Die Verwandtschaft prägt sich vorläufig deutlicher in den gesetzmäßigen Beziehungen der physikalischen als in der der chemischen Eigenschaften aus. Es sei hier besonders auf den analogen Bau der Spektra der drei Elemente verwiesen.[293]) Als ein Charakteristikum der Aluminiumgruppe wird gewöhn-

lich die Fähigkeit zur Alaunbildung angegeben. Aluminium und Gallium verhalten sich in dieser Beziehung gleichartig, sie bilden mit Alkalimetallen regulär-oktaedrisch kristallisierende Doppelsulfate vom Typus

$$R_2SO_4 \cdot R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O;$$

ebenso ist ein Indiumammoniumalaun bekannt, der jedoch schon bei 36° Wasser abgibt und in

$$In_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$$

übergeht. Thallialaune hat man nicht darstellen können, doch gelang es Piccini und Fortini[247]), Mischkristalle von Ammonium-Aluminium- und Thalliumalaun zu erhalten. In bezug auf die Alaunbildung besteht also eine Kontinuität in der Gruppe, nur nimmt mit wachsendem Atomgewicht die Tendenz zur Bildung von Doppelsulfaten mit dem hohen Wassergehalt der Alaune ab, d. h. die Dampfspannung derselben steigt sukzessive an. Eine bemerkenswerte Beziehung zu anderen dreiwertigen Elementen zeigt sich ferner in der Fähigkeit des Thalliums zur Bildung stark komplexer Oxalate.

Im Einklang mit der Stellung des Thalliums in einer unpaaren Reihe (Nebengruppe) steht auch seine Eigenschaft, Alkylverbindungen zu bilden und die mangelnde Fähigkeit des Metalls, Wasserstoff zu binden.

Faßt man schließlich die Verwandtschaft des dreiwertigen Thalliums zu seinen Nachbarn in der Horizontalreihe, dem Gold, Quecksilber, Blei, Wismut, ins Auge, so finden sich zu diesen mannigfache Beziehungen, die zum Teil bereits in den vorangehenden Kapiteln erörtert worden sind. Insbesondere kommen in dieser Beziehung die niedrigen Bildungswärmen der Oxyde, die leichte Reduzierbarkeit, die Neigung zur Komplexbildung und die Existenz einer niedrigeren Wertigkeitsstufe in Betracht.

Erkennung des Thalliums. Thalliumverbindungen werden leicht an der intensiv grünen Flammenfärbung resp. an dem Auftreten der Spektrallinie λ 535 erkannt; als charakteristische Reaktionen für den Nachweis der Thallosalze können gelten: die Fällbarkeit der schwer löslichen Halogenide, die außerordentliche schwere Löslichkeit des Chloroplatinats und die Fällbarkeit des schwarzen Sulfids durch Schwefelammonium oder durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung. Für die Oxydsalze ist die leichte Hydrolysierbarkeit unter Abscheidung des braunen Hydroxyds, die Fällbarkeit desselben durch Alkalien und die Eigenschaft, Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung zu zerlegen, charakteristisch.

Thalliumhaltige Rohmaterialien geben die Spektralreaktion häufig direkt.[203]) Niederschläge der gemischten Platinchloriddoppelsalze von K, Na, Rb, Cs, Tl extrahiert man zuerst wiederholt mit Wasser und prüft den am schwersten löslichen Teil spektroskopisch. Die Trennung von den Alkalimetallen im Lepidolith siehe bei Schrötter.[34]) Bei Gegenwart von Arsen, Antimon und Zinn fällt Thallium auch aus stark saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff aus. Über die Trennung von den Sulfiden dieser Elemente siehe Loczka[218]) und Stanek.[219])

Über den Gang der qualitativen Analyse bei Gegenwart von Thallium finden sich Angaben bei Phipson.[98]) Untersucht wurde auch das Verhalten in der Boraxperle[77]), in der Lötrohrflamme[113, 188]), sowie mikrochemische Reaktionen.[178])

Quantitative Bestimmung.

1. Als Sulfat, Tl_2SO_4. Die Thalliumverbindung wird mit Schwefelsäure eingedampft und das zurückbleibende Sulfat vorsichtig geglüht und gewogen; auch kann man das bei 220—230° gebildete Hydrosulfat wägen. Nähere Bedingungen siehe bei Browning[226]) und bei Stortenbeker.[242])

2. Als Thallojodid, TlJ. Thallojodid ist in einer schwach alkoholischen Flüssigkeit fast unlöslich. Baubigny[176]) hat die geeigneten Bedingungen genau studiert und das Verfahren zu einem sehr exakten gestaltet. Nach ihm soll man die auf 80—90° erwärmte neutrale Lösung mit einem kleinen Überschuß von Jodkalium fällen, auf dem Goochtiegel abfiltrieren, mit 82proz. Alkohol auswaschen und bei 170° trocknen. Ähnliche Angaben macht Long.[181])

3. Als Thalloplatinchlorid, Tl_2PtCl_6. 1 Teil des Doppelsalzes löst sich nach Crookes[30]) in 15600 Teilen H_2O.

Man fällt die Lösung in der Hitze mit einem Überschuß von Platinchlorid, schüttelt einige Zeit und filtriert auf dem Goochtiegel ab. Die Methode gibt sehr gute Resultate.[222])

4. Als Thallioxyd, Tl_2O_3. Liegt das Thallium in der einwertigen Stufe vor, so wird die neutrale Lösung mit Bromwasser in der Kälte bis zur Gelbfärbung versetzt; sie darf keine Ammoniumsalze enthalten, weil sonst die Fällung des Oxyds eine unvollkommene ist. Man fällt in der Kälte mit Ammoniak, kocht auf, filtriert auf dem Goochtiegel und trocknet bei 75°. Die Methode erlaubt bei gleichzeitiger Anwesenheit von $Tl^{\cdot}$ und $Tl^{\cdots}$ beide Oxydationsstufen zu bestimmen, indem man zuerst das Gesamtthallium nach Oxydation mit Bromwasser und dann in einer neuen Probe das in der dreiwertigen Form vorhandene direkt fällt.[221])

5. Thomas[228, 246]) oxydiert die Thallolösung durch Zufügen von Goldbromid und wägt das abgeschiedene Gold: $3Tl^{\cdot}$ sind äquivalent 2Au.

6. Browning und Hutchins[294]) scheiden das Thallium als Chromat ab.

7. Elektrolytische Bestimmung. Das kathodisch abgeschiedene Metall oxydiert sich schnell und kann deshalb nicht gewogen werden. Neumann[158]) elektrolysiert zwischen zwei 9 qcm großen Platinelektroden unter Zusatz von Ammoniumoxalat und mißt den beim Lösen des abgeschiedenen Metalls in Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff (Schucht[131])).

Heiberg[256]) scheidet das Thallium anodisch als Tl_2O_3 ab, 0,2—1,0 g des Sulfats werden in einer mattierten Schale (Anode) in 80—100 ccm Wasser gelöst, mit 2—6 ccm n-Schwefelsäure und 5—10 ccm Aceton versetzt. Kathode: Platinscheibe. Klemmenspannung 1,7—2,3 Volt. Temperatur 50—55°. Das fest anhaftende Oxyd wird mit Alkohol und Äther gespült und bei 160—165° 20 Minuten getrocknet.

8. Titration mit Bromwasser, Sponholz.[183, 188])

9. Marshall[225]) oxydiert das Thallosalz mit einem gemessenen Überschuß von $NaBrO_3$ in salzsaurer Lösung, destilliert das frei werdende Brom in eine Jodkaliumlösung und titriert mit Natriumthiosulfat.

10. Auf der Einwirkung der Thallisalze auf eine Jodkaliumlösung und der Titration des ausgeschiedenen Jods beruhen die Methoden von Feit[164]), Carnot[166]), Nietzki[114]) und Thomas[240]): $TlJ_3 = TlJ + J_2$. Thomas oxydiert das Thallosalz durch $KClO_3$ und HCl, kocht, bis kein Chlor mehr entweicht, fügt einen Überschuß einer titrierten Thiosulfatlösung und Jodkalium zu und titriert mit einer Jodlösung. Die Methode scheint sehr genaue Resultate zu ergeben.

11. Nach Noyes[301a]) lassen sich Thallosalzlösungen sehr genau mit Kaliumpermanganat titrieren. Man löst etwa 0,1 g des Salzes in 200 ccm Wasser, fügt 10 ccm konz. HCl zu und titriert mit einer $^1/_{25}$ n-$KMnO_4$-Lsg. bis zur Rotfärbung

Die Methoden der Trennung des Thalliums von anderen Elementen ergeben sich zum größten Teile aus den Reaktionen des Thalliums von selbst. Besonderes Interesse bietet die Trennung von Blei, mit dem das Thallium des Handels

fast stets legiert ist. Man kann ersteres aus saurer Lösung mit H_2S abscheiden oder auch das bleihaltige Metall mit Schwefelsäure in Lösung bringen, wobei das Blei nach dem Eindampfen als Sulfat fast ganz ungelöst zurückbleibt. Näheres über die Bestimmung von Tl bei Gegenwart von Pb siehe bei E. Werner.[145])

Thalloverbindungen.

Thallofluorid, a) wasserfrei, TlF. Metallisches Thallium löst sich sehr langsam in Fluorwasserstoffsäure. Durch Lösen des Hydroxyds oder des Carbonats in wässriger Flußsäure, auch durch Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure auf das Carbonat erhält man das wasserfreie Fluorid in regulären, kubisch-oktaedrischen Kristallen, die sehr leicht löslich in Wasser sind, dagegen unlöslich in Alkohol und in flüssigem Ammoniak. 1 T. löst sich in 1,25 T. H_2O. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch (Hydrolyse). Im Sonnenlichte schwärzt sich die Verbindung.[38, 48]).

b) Monohydrat, $2TlF \cdot H_2O$ (?). Beim Lösen des Carbonats in wässriger Flußsäure kristallisieren rhombische Prismen, deren Lösung sauer reagiert. Zersetzt sich an der Luft langsam unter Abgabe von HF.[38]) Willm[44]) erhielt aus einer Lösung des Carbonats in Flußsäure hexagonale zerfließliche Tafeln. (Vgl. Roscoe.[55]))

c) Hydrofluorid, $TlF \cdot HF$, kristallisiert in Oktaedern aus Lösungen, die einen Überschuß an Flußsäure enthalten. Zerfällt bei höherer Temperatur in TlF und HF.

Thermochemie der Fluoride:

$$Tl + F + aq = TlF\,aq + 50{,}7 \text{ cal}^{295)},$$
$$TlOH\,aq + HFl\,aq = TlF\,aq + 16{,}44 \text{ cal}.$$

Äquivalent-Leitvermögen von TlF bei 25^0 in $cm^{-1} \cdot Ohm^{-1}$

v	32	64	128	256	512	1024[290])
Λ	115,9	120,6	123,7	126,2	128,1	130,1

bei 18^0.[296])

1000 η	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
	112,5	114,38	114,64	114,45	113,25	111,29

1000 η	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5	1
	108,18	105,44	102,22	97,38	92,61	78,78	71,54

Thallochlorid, TlCl, wird aus der Lösung der Thallosalze als weißer, käsiger Niederschlag durch Zusatz von Cl'-Ionen gefällt. Bei längerem Verweilen in der Fällungsflüssigkeit wird er kristallinisch; in dieser Form ist TlCl wahrscheinlich isodimorph mit KCl (Stortenbeker[271])). Am Lichte färbt er sich nach Hebberling[51]) wie AgCl.*) Aus verdünnter, heißer, wässriger Lösung scheidet sich TlCl in undeutlichen Würfeln ab, ebenso aus der Lösung in Natriumcarbonat (Carstanjen[65])). Kalilauge zersetzt das Salz in der Hitze teilweise, zum Teil scheidet es sich aus der Lösung wieder aus. Wässrige, schweflige Säure löst erhebliche Mengen in der Hitze. TlCl schmilzt leicht zu einer gelben Masse, die beim Erkalten wieder weiß wird. Schmelzp. $434^0 \pm 3^0$, $427^0 \pm 4^0$[297]), 451^0.[298]) Siedep.: Dampf: 708—719⁰; Flüssigk.: 719—731⁰.[299]). Spez.-Gew. (geschmolzen) 7,02.[2]) Dampfdichte 8,49 zwischen 837 und 1026⁰.[117])

Löslichkeit. Ältere Bestimmungen von Crookes[18]), Lamy[2]) und Hebberling[51]) stimmen wenig miteinander überein.

Berkeley[300]) bestimmte: In 100 g H_2O lösen sich (a) g im Liter, (b)

*) R. J. Meyer konnte diese Lichtempfindlichkeit an völlig reinem TlCl nicht beobachten.

Millimol TlCl (interpoliert aus den Bestimmungen von Berkeley, siehe Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, 3. Auflage).

	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	99,3°
(a)	0,17	0,24	0,34	—	0,46	0,60	0,80	1,02	1,29	1,60	1,97	2,41
(b)	6,96	9,93	13,7	16,1	19,2	25,7	33,1	42,5	53,2	65,5	79,6	96,1

Ferner Noyes[301]) bei 25°: $1{,}61 \times 10^{-2}$ g-Mol/lit; Geffcken[302]) bei 25°: $1{,}606 \times 10^{-2}$ g-Mol/lit. Nach Noyes u. Abbot[303]) bei 39,75: $2{,}523 \times 10^{-2}$ g-Mol/lit. Nach Kohlrausch[269]) enthält die gesättigte Lösung im Liter bei 18° 304 mg TlCl oder 12,7 mg-Äq. Alle Daten stimmen also vollständig überein.

Über die Beeinflussung der Löslichkeit des Thallochlorids durch Zusätze von $Tl^{\cdot}$- oder Cl'-Ionen siehe die Abhandlungen von Noyes[301, 301a, 303]); in denselben wird durch eingehende experimentelle Prüfung die Gültigkeit der von Nernst aufgestellten Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung bestätigt. Im Zusammenhange hiermit vgl. auch Goodwin[336]), der zu denselben Resultaten durch Messung von Konzentrationsketten gelangte. Siehe auch unter Thallobromid, Thallorhodanid, Thallobromat und Thallonitrat. Der Dissoziationsgrad, der bei 39,75° gesättigten Lösung von TlCl, ist nach Noyes u. Abbot 86,5.[303])

Chlorgas führt TlCl bei Gegenwart von Wasser in $TlCl_3$ über; als Zwischenprodukt bildet sich $TlCl_3 \cdot 3TlCl$; ebenso oxydiert Brom (vgl. im Allgemeinen Teile), Königswasser[28]), Kaliumpermanganat. Durch Überleiten von Chlorgas über trockenes, erhitztes TlCl entsteht nach Lamy[2]) $TlCl_3 \cdot TlCl$ (s. dieses). Durch Reduktionsmittel, wie Magnesium, Aluminium, Kohle, Formaldehyd werden die Lösungen von TlCl leicht unter Metallabscheidung reduziert, so erhält man durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine alkalische Chloridlösung unter heftiger Reaktion schwammförmiges Metall.[90, 304, 305])

Bildungswärme: $Tl + Cl = TlCl + 48{,}6$ cal.[104])

$TlOH \cdot aq + HCl \cdot aq = TlCl + 13{,}7$ cal.[295])

Äquivalent-Leitvermögen in cm^{-1}. Ohm^{-1} bei 25°.[290])

v	128	256	512
Λ	139,6	143,1	145,1

bei 18°.[306])

1000 η	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01
Λ	131,47	130,33	130,00	129,18	128,23	126,81	123,73	120,21

Nach Kohlrausch[269]) ist für die gesättigte Lösung das Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^6 = 1514$.

Thallobromid, TlBr. Das Bromid TlBr fällt aus den Lösungen der Thallosalze durch Zufügen von Bromiden als schwer löslicher, schwach gelblicher, undeutlich kristallinischer Niederschlag (Willm[19])). Es ähnelt im Aussehen dem Silberbromid, entsteht auch durch direkte Vereinigung des Metalls mit Brom (Lamy[2])), energischer bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol. — Spez. Gew. 7,54 bei 21,7°.[307]) Schmelzp. 463° ± 2°; 458° ± 2°.[297])

Löslichkeit: TlBr ist schwerer löslich als TlCl. Bei 18° enthält die gesättigte Lösung nach Kohlrausch[269]) im Liter 42 mg TlBr oder 1,48 mg-Äq. Böttger[308]) findet bei 20,06° in 100 g aq $4{,}77 \times 10^{-2}$, Noyes[301]) bei 68,5° $2{,}52 \times 10^{-1}$. Über die Löslichkeitsbeeinflussung durch Zusatz von Elektrolyten mit einem gleichen Ion siehe unter Thallochlorid.

Bildungswärme: $Tl + Br = TlBr + 41{,}3$ cal.[104])

Äquivalent-Leitvermögen der gesättigten Lösung in cm^{-1}. Ohm^{-1} bei 18° nach Kohlrausch[269]) $\varkappa_{18} \cdot 10^6 = 192$.

Thallojodid, TlJ, entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente oder

durch Fällung der Lösung eines Thallosalzes durch Jodide (Lamy[2]). In der Hitze und aus konzentrierter Lösung scheidet es sich dunkelorangegelb gefärbt ab, aus verdünnter Lösung und in der Kälte hell zitronengelb; aus heißer Lösung von Kaliumacetat kristallisieren mikroskopische, orangegelbe, reguläre Kristalle, aus der Lösung in heißer Kalilauge rote Kristallblättchen, die nach einiger Zeit gelb werden. Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes soll sich TlJ bei Gegenwart von Wasser grün färben und durch Erhitzen, sowie durch Jod oder Jodkalium wieder gelb werden. Beim Erhitzen wird das Jodid dunkelrot, schmilzt zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt, erst rot und dann gelb wird.[3, 41, 42, 101, 51] Der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen liegt nach Hebberling bei 190°, nach Gernez[266] bei etwa 168°. Unterhalb dieser Temperatur ist das gelbe, oberhalb das rote Jodid beständig, doch sind beide Formen sehr lange im metastabilen Gebiete existenzfähig; löst man die gelbe Form unterhalb 168° in Wasser, so kristallisiert sogar die instabile rote aus. Letztere bildet Würfel des regulären Systems. TlJ zeigt eine ähnliche Beständigkeit wie AgJ gegen Säuren und Alkalien, z. B. wirken Salpetersäure und Königswasser nur sehr unvollkommen ein. Spez. Gew. 7,056[2]; 7,072 bei 15,5°.[309] Schmelzp. 446° ± 1°; 439° + 1,5[297]; Siedep. (Dampf) 800—806°, (Flüssigk.) 806 bis 814°.[299]

W. Ostwald beschreibt in seinem Lehrbuche „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*)" einen Vorlesungsversuch, der das Durchgehen eines Niederschlags durch das Filter demonstrieren soll. Wenn Thallonitratlösung mit Jodkalium gefällt wird, so filtriert, solange Mutterlauge vorhanden ist, die Flüssigkeit klar, sobald man aber mit reinem Wasser nachwäscht, tritt sehr bald die Erscheinung des Durchgehens ein, und erst wenn man wieder eine Salzlösung z. B. Jodkalium auf das Filter bringt, wird das Filtrat wieder klar. Es ist kein Zweifel, daß man es hier mit einer Annäherung des Thallojodids an den kolloidalen Zustand zu tun hat, um so mehr, da ja das Thallium als einwertiges Ion dem Silber außerordentlich nahe steht, und das letztere in seinen Halogenverbindungen ausgesprochene Kolloide bildet.[335] (Lottermoser.)

Löslichkeit: Bei 18° enthält die gesättigte Lösung im Liter 56 mg TlJ oder 0,17 mg-Äq. nach (Kohlrausch[269]); nach Böttger[308] bei 20,15° 63,7 mg $= 1{,}92 \times 10^{-4}$ g-Mol/lit.[310] Auch ältere Löslichkeitsbestimmungen liegen vor.[2, 31, 41, 51, 181] Das Löslichkeitsprodukt bei 25° berechnet sich darnach zu $(Tl^{\cdot}) \cdot (J') = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$.

Bildungswärme: Tl + J = TlJ + 30,2 cal.[104]

Äquivalent-Leitvermögen der gesättigten Lösung in cm^{-1}. Ohm^{-1} bei 18°: $\varkappa_{18} \cdot 10^{6} = 22{,}3$.

Vergleichende Zusammenstellung einiger physikalischer Konstanten von TlCl, TBr und TlJ.

	Smp.	Löslichkeit bei 18° mg-mol/lit.	Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $\varkappa_{18} \cdot 10^6$	Spez. Gew.	Bildungswärmen Tl + Hal.
TlCl	451°	12,7	1514	7,02	48,6 cal.
TlBr	458°	1,48	192	7,54	41,3 „
TlJ	439°	0,17	22,3	7,07	30,2 „

*) Seite 207.

Thallocyanid, TlCN. Das Thallocyanid zeigt in allen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Alkalicyaniden und bildet auch Doppelsalze mit Metallcyaniden, welche analoge Zusammensetzung und analoges Verhalten zeigen, wie die Alkalidoppelcyanide.

Es unterscheidet sich von ihnen im wesentlichen nur durch seine größere Unbeständigkeit bei höheren Temperaturen, durch weitergehende hydrolytische Spaltung in Lösung und durch geringere Löslichkeit. Durch Fällung von konzentrierten Thallosalzlösungen mit Cyankalium erhielten Lamy[2]), Crookes[3]), Kuhlmann[6]), Carstanjen[65]) das Cyanid als kristallinischen Niederschlag. Fronmüller[97, 118]) stellte es wohl zuerst in reinem Zustande durch doppelte Umsetzung von Bariumcyanid mit Thallosulfat dar, indem er die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung mit überschüssiger Blausäure und mit Alkohol und Äther versetzte. Es fällt als schweres, weißes Kristallpulver aus und kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in kleinen glänzenden Blättchen. An der Luft gibt es Blausäure ab.

Beim Erhitzen schmilzt das Cyanthallium unter Zersetzung und Bräunung. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch und wird schon durch Kohlensäure leicht zersetzt. Beim Erhitzen unter Luftabschluß tritt Verseifung ein:

$$TlCN + 2H_2O = H \cdot COOTl + NH_3.$$

Jod wirkt unter Bildung von Thalliumjodür und Jodcyan ein, Schwefel erzeugt beim Kochen Rhodanthallium.

100 g Wasser lösen bei

0^0	14^0	31^0
8,67	15,17	29,57 g TlCN.

Durch Vereinigung mit Metallcyaniden bilden sich eine Reihe von Thallometallcyaniden, z. B. $TlAg(CN)_2$, $TlZn(CN)_4$, $Tl_2Hg(CN)_4$, $TlCo(CN)_6$, $TlPt(CN)_4$.[97, 118])

Thallorhodanid, TlCNS. Aus Lösungen von Thallosalzen fällt Rhodankalium kleine glänzende Blättchen von TlCNS.[6]) Dieselben entstehen nach Fronmüller[97]) auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Thallithallocyanid oder beim Kochen von TlCN mit Schwefel. Die Kristallform ist nach Miller[49]) quadratisch, vgl. auch Hermes.[60]) Nach Carstanjen[65]) kristallisiert aus der Lösung von TlCNS in überschüssigem Kaliumrhodanid das Doppelsalz TlCNS · KCNS in großen glänzenden Prismen.

Löslichkeit: 100 g H_2O lösen bei

	$19{,}94^0$	25^0	$39{,}75^0$
g TlCNS:	0,316	0,392	0,732
g-Mol/lit:	$1{,}2 \times 10^{-2}$	$1{,}49 \times 10^{-2}$	$2{,}773 \times 10^{-2}$.

Diese Löslichkeit entspricht ungefähr der des Thallochlorids.[308, 301, 303, 311]) Über Löslichkeitsbeeinflussung des Thallorhodanids siehe unter Thallochlorid. Der Dissoziationsgrad der bei $39{,}75^0$ gesättigten Lösung ist nach Noyes und Abbot[303]) aus der Löslichkeitsbeeinflussung berechnet: 86,6, aus der Leitfähigkeit 85,6.

Thallohydroxyd, TlOH, entsteht unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes auf Thallium bei Gegenwart von Wasser oder durch doppelte Umsetzung des Sulfats mit der berechneten Menge Barythydrat.[80, 78]) Gelbe kristallinische Masse, die Carbonat enthält, wenn die Einwirkung der Luft bei der Darstellung nicht ausgeschlossen wird.[156]) Willm[44]) erhielt zufällig rhombische Kristalle der Zusammensetzung $TlOH \cdot H_2O$. Das Hydroxyd ist eine ziemlich starke Base. (Siehe S. 412, allgemeine Charakteristik der Tl-

Verbindungen.) Es absorbiert ebenso wie seine Lösung lebhaft Kohlensäure. Die Lauge ist seifig und ätzend wie Alkalilauge; sie greift Glas an und zeigt starke alkalische Reaktion. Bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum findet Entwässerung statt. Eine empfindliche Probe auf ozonisierten Sauerstoff fand Lamy[78]) in der Braunfärbung (Bildung von Tl_2O_3), die Ozon auf mit TlOH getränktem Papier erzeugt. Schöne[122]) wies allerdings nach, daß H_2O_2 dieselbe Färbung hervorruft. TlOH ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

Bildungswärme[104]): $2Tl + O + H_2O = 2TlOH + 2 \times 42{,}7$ cal.
$Tl + O + H = TlOH + 56{,}9$ cal.

Neutralisationswärme[295]): TlOH aq + HCl aq = TlCl + 13,74 cal.

Lösungswärme[104]): 1 g-Mol in 235 g-Mol $H_2O = -3{,}15$ cal.

Hydratationswärme[104]): $Tl_2O + H_2O = 2TlOH + 3{,}25$ cal.

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° in cm^{-1}. Ohm^{-1}.[149])

v:	4	8	16	32	64	128	256	512
Λ:	182	200	217	230	238	244	248	248

Thallooxyd, Tl_2O, bildet sich durch Oxydation des Metalls an der Luft als graue Schicht oder durch Erhitzen des Hydroxyds auf 100°. Bei höherer Temperatur entsteht auch Tl_2O_3. Schwarzes, sehr hygroskopisches Pulver. Es schmilzt gegen 300°. Glas wird von der Schmelze stark angegriffen (Lamy). Wasserstoff reduziert das Oxyd nach Crookes und Lamy nur schwer, dagegen wird es leicht durch Kohlenoxyd zu Metall reduziert.[75])

Bildungswärme: $2Tl + O = Tl_2O + 42{,}2$ cal.

Hydratationswärme: $Tl_2O + H_2O = 2TlOH + 3{,}23$ cal.[104])

Thalloalkoholate.[29, 317]) Thalliummetall löst sich bei Gegenwart von Alkohol in einer Sauerstoffatmosphäre auf. Nach Lamy hängt man in einer Glasglocke über einer Schale mit Alkohol dünne Thalliumbleche auf und läßt dann reines, trockenes Sauerstoffgas zutreten. Bei 20° bis 25° findet die Bildung des Alkoholats, welches im Alkohol gelöst bleibt, binnen 24 Stunden statt. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Alkoholat $TlOC_2H_5$ als schweres, gelbliches Öl zurück. Kahlbaum, Roth und Siedler modifizierten diese Darstellungsweise ein wenig. Das Öl erstarrt bei −3°. Spez. Gew. nach Lamy bei 0° 3,550, nach Kahlbaum, Roth und Siedler: $D^{20}/_4 = 3{,}522$; $D^0{}_4 = 3{,}562$. Refraktion und Dispersion sind sehr stark. $n_{Na}^{20°} = 1{,}678$ nach Lamy, 1,6826, nach Kahlbaum, Roth und Siedler. $\Delta(H_\alpha - Na) = 0{,}0286$. Das Alkoholat löst sich in ca. 5 Tln. absoluten Alkohols, bei Gegenwart von Wasser scheidet sich weißes Thalliumoxydulhydrat ab. Auch absoluter Äther gibt eine klare Lösung, falls er keine Spur Wasser enthält. Die Lösung in Chloroform trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von TlCl und einer das letztere dunkelrot färbenden, sehr lichtempfindlichen Substanz, daneben entsteht Ameisensäure. Beim Erhitzen des Alkoholats tritt bei 130° eine schwache, bei 170° bis 180° eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung auf, es bildet sich Äthylalkohol und metallisches Thallium in glänzenden Blättchen, sowie Thalliumcarbonat und -acetat. Oberhalb 200° entwickelt sich nur CO_2 und CO, zugleich bildet sich etwas Aceton und Essigsäure. Wasser zersetzt unter Abscheidung von voluminösem, gelblich-weißem Oxydulhydrat. Beim trockenen Aufbewahren des Alkoholats scheidet sich schwarzes Thalliumoxydul ab. Trockene CO_2 verbindet sich mit ihm zu einem festen, weißen Körper. Aus dem Äthylat wird durch direkte Umsetzung mit Methylalkohol das Methylat $TlOCH_3$ erhalten, welches in weißen Prismen kristallisiert. In

analoger Weise wie das Äthylat wurden das Butylat, Isobutylat, Propylat und Amylat gewonnen.

Thallosulfid, Tl_2S. Das Sulfid fällt durch Schwefelammonium oder aus ganz schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag aus, der an der Luft leicht zu Sulfat oxydiert wird. Über die Mitfällung anderer Metalle siehe in dem Abschnitt: „Erkennung und Bestimmung." Das Sulfid wird auch aus Thallolösungen durch Natriumhydrosulfit gefällt.[269]) Durch Erhitzen auf 150 bis 200⁰ mit einem Überschusse von farblosem Schwefelammonium geht das Sulfid in den kristallisierten Zustand über.[219]) Spez. Gew. 8 (Lamy).

Bildungswärme: $2Tl + S = Tl_2S + 21,7$ cal.[312])

Thalloselenid, Tl_2Se. Selen verbindet sich direkt mit Thallium.[65, 69, 313]) Kuhlmann[40]) erhielt das Selenid durch Fällung der Carbonatlösung mit Selenwasserstoff in grauen Blättchen, die in HCl und H_2SO_4 löslich sind und mit Salpetersäure in Selenit übergehen. Schmelzp. 340⁰.

Bildungswärme: $2Tl + Se = Tl_2Se$ gefällt $+ 14,7$ cal.

$2Tl + Se = Tl_2Se$ krist. $+ 17,7$ cal. Fabre.[313])

Thallotellurid, Tl_2Te, wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Thallium und Tellur im Stickstoffstrome.

Bildungswärme: $2Tl + Te = Tl_2Te$ krist. $+ 12,2$ cal.[313])

Thallophosphid. Während sich nach Lamy[2]) Thallium und Phosphor bei höherer Temperatur vereinigen, findet nach Carstanjen[65]) eine Verbindung beim Zusammenschmelzen oder beim Eintragen von Phosphor in geschmolzenes Thallium nicht statt. Auch durch Reduktion von Tl_3PO_4 entsteht kein Phosphid. Flemming[75]) erhielt bei der Einwirkung von Phosphordämpfen auf geschmolzenes Thallium eine dünne Schicht einer schwarzen Substanz. In einer Lösung von TlOH bedeckt sich Phosphor ebenfalls mit einem schwarzen Überzuge. Crookes erhielt durch Fällen einer Lösung von Tl_2SO_4 mit PH_3 ein schwarzes, luftbeständiges Phosphid.

Thalloarsenid, TlAs. Thallium und Arsen vereinigen sich beim Zusammenschmelzen zu einer weichen, kristallinischen Masse; der frische Schnitt ist silberweiß, läuft aber an der Luft sofort an. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt Arsenwasserstoff.[65])

Thalloantimonid, TlSb, analog dem Arsenid erhalten, bildet eine graue kristallinische Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure Antimonwasserstoff entwickelt.[65])

Thallochlorat, $TlClO_3$. Die Lösung des Metalls in Chlorsäure oder die durch Umsetzung von Bariumchlorat mit Thallosulfat erhaltene Lösung scheidet lange Nadeln aus, die schwer löslich in kaltem Wasser sind.[16, 112]) Beim Erhitzen der Lösung tritt Zersetzung unter Entwicklung von Chloroxyden und Bildung von Perchlorat ein. Spez. Gew. bei 9⁰ 5,047.[112])

Löslichkeit: 100 g H_2O lösen nach Muir bei:

0⁰	20⁰	50⁰	80⁰	100⁰	
2,00	3,92	12,7	33,7	57,3 g	$TlClO_3$

Roozeboom[314]) fand bei 10⁰ 2,57 oder im Lit. 0,0891 g-Mol $TlClO_3$. Es ist isomorph mit $KClO_3$.[92, 271, 315, 316]) Die Mischungsreihe des Salzpaares ist keine vollständige, sondern sie weist eine große Lücke auf. Die Mischungen enthalten nämlich entweder 0 bis 36,3 oder 97,93 bis 100 Mol-Proz. $KClO_3$.

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° in cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290])

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	123,6	127,8	129,8	132,1	134,2	135,4

Thalloperchlorat, $TlClO_4$. Die Lösung des Metalls in Überchlorsäure oder die durch Umsetzung von Bariumperchlorat mit Thallosulfat erhaltene Lösung läßt rhombische Kristalle auskristallisieren. Crookes[20]) beschreibt außerdem ein Salz mit 1,5 Mol Wasser, das seinen Eigenschaften nach ein Thalliperchlorat sein dürfte. $TlClO_4$ zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 300°. Carnelley u. O'Shea[141]) geben als Schmelzpunkt 501° an.

Löslichkeit: Bei 15° lösen sich 10, bei 100° 166,6 g $TlClO_4$ in 100 g H_2O.

$TlClO_4$ kristallisiert im rhombischen System und ist isomorph mit NH_4ClO_4 und $KClO_4$.[55, 271])

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° in cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	129,3	134	137,5	139,6	141,9	143,7

Thallobromat, $TlBrO_3$. Das Salz, durch Lösen des Carbonats oder des Nitrats in Bromsäure erhalten, bildet kleine Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Es zersetzt sich bei 100°.

Löslichkeit: g $TlBrO_3$ in 100 g H_2O nach Böttger[308]) bei 19,94° $0{,}347 = 9{,}948 \times 10^{-3}$ g-Mol/lit; nach Noyes und Abbot[311]) bei 39,75° $0{,}741 = 2{,}216 \times 10^{-2}$ g-Mol/lit.[310]) Der Dissoziationsgrad, der bei 39,75° gesättigten Lösung ist, aus der Löslichkeitsbeeinflussung berechnet, 90,2, aus der Leitfähigkeit berechnet 89,0.

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	128	256	512	1024
Λ	122,9	125,5	126,3	128,1

Thallojodat, $TlJO_3$[82]). Dieses schwer lösliche Salz fällt aus Lösungen von Thallosalzen durch Zusatz von Jodsäure oder eines Alkalijodats. Es kristallisiert in Nadeln. Bis 150° ist es beständig und schmilzt bei höherer Temperatur unter Verlust von Sauerstoff und Jod. Ditte[318]) erhielt beim Kristallisieren unterhalb 30° das Jodat mit 0,5 H_2O.

Löslichkeit: g $TlJO_3$ in 100 g H_2O nach Böttger[308]) bei 19,95° $5{,}8 \times 10^{-2} = 1{,}52 \times 10^{-3}$ g-Mol/lit.

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	512	1024
Λ	111,5	112,0

Thallosulfat, Tl_2SO_4. Metallisches Thallium löst sich zunächst träge, dann schneller in verdünnter Schwefelsäure auf, ein Zusatz von etwas Platinchlorid beschleunigt die Lösung außerordentlich. Das Salz kristallisiert in großen rhombischen Prismen. Es schmilzt bei Rotglut ohne Zersetzung. Schmelzp. 632°.[299]) Spez. Gew. 6,73—6,81. Über die Verflüchtigung des Thallosulfats beim Glühen berichten Crookes[20]), Boussignault[67]), Carstanjen[65]), Werther[28]), Rammelsberg[134]), R. J. Meyer[221]), Browning[226]), Stortenbeker[242]) (vgl. auch den Artikel über die quantitative Bestimmung des Thalliums). Aus allen diesen Angaben scheint hervorzugehen, daß Tl_2SO_4 bei schwacher Rotglut beständig ist. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich das Salz vollständig. Erhitzt man es bei Gegenwart von Schwefelsäure längere Zeit zum Schmelzen, so bildet sich nach Stortenbeker vorüber-

gehend Thallisulfat. Wasserstoff reduziert bei der Schmelztemperatur zu Sulfid und Metall; Ammoniak reduziert bei hoher Temperatur zu Sulfid.[189]) Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tl_2SO_4 erhielt R. Weber[140]) leicht schmelzbare Kristalle von $Tl_2SO_4 \cdot 7SO_3$ (siehe auch Schulze[140])). Thallosulfat bildet eine isomorphe Reihe mit den rhombischen Sulfaten von K, NH_4, Rb und Cs:

Tl_2SO_4	rhombisch	a : b : c 0,5539 : 1 : 0,7319
$(NH_4)_2SO_4$	"	a : b : c 0,5643 : 1 : 0,7310
Rb_2SO_4	"	a : b : c 0,5723 : 1 : 0,7522
K_2SO_4	"	a : b : c 0,5727 : 1 : 0,7464
Cs_2SO_4	"	a : b : c 0,5805 : 1 : 0,7400.[26, 92, 132, 271, 319, 320, 321])

Löslichkeit: Aus neueren Bestimmungen von Berkeley[324]) sind folgende Zahlen interpoliert. g Tl_2SO_4 in 100 g H_2O:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	99,7°
2,70	3,70	4,87	6,16	7,60	9,21	10,92	12,74	14,61	16,53	18,45
in Millimol/lit:										
53,6	72,2	95,1	121	149	178	210	243	278	311	345

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	101,3	113,1	122,9	131,2	138,3	143,1	146,4

Bildungswärme: $2Tl + S + O_4 = Tl_2SO_4 + 221,0$ cal.[104])

Thallohydrosulfate, Carstanjen[65]) erhielt ein saures Sulfat aus der Lösung von Thallium in konzentrierter Schwefelsäure und Fällung mit wenig Wasser als weißes amorphes Pulver, Lamy[2]) durch Zersetzung von Thallisulfat bei 400°. Stortenbeker[242]) gewann aus einer Lösung von Tl_2SO_4, die ungefähr 10 Mol freie H_2SO_4 enthielt, durch Eindampfen das Salz $Tl_2SO_4 \cdot HTlSO_4$ in hexagonalen Blättchen, ferner bei starker Konzentration der Lösung das saure Sulfat $TlHSO_4$ in vierseitigen, glänzenden, monoklinen Kristallen und in prismatischen, rhombischen Nadeln. Schmelzp. 115—120°. $TlHSO_4$ scheint demnach dimorph aufzutreten wie $KHSO_4$. Browning[226]) erhielt das saure Sulfat beim Eindampfen des Nitrats mit Schwefelsäure und Erhitzen auf 220 bis 240°.

Thallosulfit, Tl_2SO_3. Man erhält das Sulfit durch Neutralisation von TlOH mit schwefliger Säure oder durch doppelte Umsetzung von Tl_2SO_4 mit Na_2SO_3. Kristallinisches Pulver oder glänzende Blättchen. Spez. Gew. bei 19,8° 6,4273. 100 g H_2O lösen bei 15,5° 3,34 g.[184]).

Thallothiosulfat, $Tl_2S_2O_3$. Das Salz fällt aus Lösungen von Thallosalzen, die mit der entsprechenden Menge $Na_2S_2O_3$ versetzt sind, als kristallinisches Pulver aus; bei Anwendung eines Überschusses löst sich der Niederschlag unter Bildung eines Doppelsalzes auf. In heißem Wasser ist das Hyposulfit leicht löslich, bei 130° zersetzt es sich.[41, 276])

Thallodithionat, $Tl_2S_2O_6$. Das Dithionat, durch doppelte Umsetzung aus dem Ba-Salze erhalten, bildet monokline glänzende Prismen. Spez. Gew. 5,573. 1 T. löst sich bei 18,5° in 2,39 T. H_2O.[160]) Das monokline Thallodithionat ist nicht isomorph mit Kaliumdithionat, welches hexagonal-trapezoedrisch-tetartoedrisch kristallisiert. Trotzdem vermögen die beiden Dithionate homogen zusammen zu kristallisieren, doch gehören die Mischungen dem rhombischen System an. Fock[132]) führt diese Erscheinung auf Trimorphie der beiden Salze zurück. Bemerkenswert erscheint es noch, daß auch

Strontiumdithionat, $SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$, isomorphe Mischungen mit dem K- und dem Tl-Salze eingeht.[324, 325])

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25⁰ im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	131,7	141,9	151,7	160,2	166,7	170,6

Thallopyrosulfat, $Tl_2S_2O_7$, erhielt R. Weber[140]) aus dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäureanhydrid auf Tl_2SO_4 (s. dieses) durch Erhitzen.

Thallopersulfat, $Tl_2S_2O_8$?, bildet sich durch Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Tl_2SO_4. Weißes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Zersetzt sich sehr schnell an der Luft.[220]) Marshall erhielt das Salz aus Ammoniumpersulfat monoklin kristallisierend, also nicht isomorph mit dem triklinen K-Salze, sondern mit dem Ammoniumsalze.[327])

Thalloselenat, Tl_2SeO_4, durch Lösen des Metalls oder des Carbonats in Selensäure erhalten. Lange rhombische Nadeln, isomorph mit Tl_2SO_4, wenig löslich in kaltem Wasser. Durch Einwirkung von Selensäure auf die heiße konzentrierte Lösung erhält man das saure Salz $TlOH \cdot SeO_3 \cdot 3H_2O$.[40])

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25⁰ in cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	111,2	120,7	129,0	134,7	138,6	142,2

Thalloselenit, Tl_2SeO_3, durch Lösen des Carbonats in seleniger Säure oder durch Oxydation des Selenids mit Salpetersäure erhalten, bildet glänzende, leicht schmelzbare Blättchen, die ziemlich leicht löslich in Wasser sind. Das saure Salz kristallisiert aus Lösungen, die einen Überschuß an seleniger Säure enthalten.

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25⁰ in cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	83,0	94,9	106,1	115,2	123,7	130,8

Thallotellurat, Tl_2TeO_4, durch Lösen von TlOH in Tellursäure erhalten, bildet einen flockigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag.[120, 211])

Thallonitrat, $TlNO_3$. Aus der Lösung des Metalls, des Carbonats oder des Hydroxyds in Salpetersäure kristallisiert das Nitrat in rhombischen Prismen.[49, 74]) Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich. $TlNO_3$ ist trimorph, enantiotrop und isodimorph mit Kaliumnitrat. Schmelzp. 205⁰ (Retgers[211])), 205—206,1 (van Eyk[274])). Zersetzungspunkt gegen 300⁰. Es findet bei diesem Punkte Abscheidung von kristallinischem Oxyd Tl_2O_3 unter gleichzeitiger Entwicklung von N_2O_3 und geringen Mengen O und N statt.[264]) Beim Erstarren der Schmelze von $TlNO_3$ bilden sich reguläre Kristalle. Bei 142,5⁰ findet eine Umwandlung in die rhomboedrische und bei 72,8⁰ eine zweite Umwandlung in die rhombische Modifikation statt. $TlNO_3$ bildet zwei kontinuierliche, ebenfalls trimorphe Mischungsreihen (Schmelzen) mit KNO_3, die durch eine Lücke unterbrochen sind. Doppelsalzbildung findet nach van Eyk nicht statt (siehe dagegen Bellati und Lusanna[328]), Kritik bei van Eyk.[329])). Mit $AgNO_3$ bildet $TlNO_3$ keine Mischkristalle, sondern ein Doppelsalz, $TlNO_3 \cdot AgNO_3$, welches sich aus Schmelzen, die 50 Mol % $AgNO_3$ enthalten, bei 82,8⁰ abscheidet, mit $NaNO_3$ findet weder Bildung von Mischkristallen noch Doppelsalzbildung statt, wie aus der Konstanz der Umwandlungspunkte des $TlNO_3$ bei Mischung mit $NaNO_3$ hervorgeht. Die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Gemische von $TlNO_3$ mit KNO_3, $AgNO_3$ und $NaNO_3$ hat van Eyk[274]) eingehend untersucht. Fock[326]), untersuchte die Mischkristalle von $TlNO_3$—KNO_3,

die sich bei 25° aus wässriger Lösung abscheiden. (Siehe die Kritik von van Eyk.[329]) Spez. Gew. krist. 5,55 (Lamy[2])), nach dem Schmelzen 5,8, flüssig 5,3.[211])

Löslichkeit nach Berkeley[323]) interpoliert, wiedergegeben nach Landolt-Börnstein.[322]) (a) g$TlNO_3$ auf 100 g H_2O, (b) Mol $TlNO_3$ im Liter.

	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	105°
(a)	3,91	6,22	9,55	—	14,3	20,9	30,4	46,2	69,5	111	200	414	594
(b)	0,149	0,230	0,357	0,433	0,522	0,755	1,07	1,58	2,29	3,40	5,32	8,29	10,25

(105° ist der Siedepunkt).

Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante des Thallonitrats, berechnet aus der Löslichkeitsbeeinflussung siehe bei Noyes.[301])

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° in cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	128,7	133,8	137,6	140,1	142,0	142,6

Bildungswärme: $Tl + N + 3O = TlNO_3 + 58{,}15$ cal.[104])

Retgers hat leicht schmelzbare Doppelsalze von Thallonitrat mit $AgNO_3$ (vgl. van Eyk oben) $HgNO_3$ und $Hg(NO_3)_2$ dargestellt:

	D	Smp.
$TlAg(NO_3)_2$	4,8 (fl.)	70°
$TlHg(NO_3)_2$	5,3 (fl.)	76°
$Tl_2Hg(NO_3)_4$	5,0	110°

Er empfiehlt, die Schmelzen zum Zwecke mechanischer Mineraltrennungen zu benutzen[194, 211]), vgl. auch Penfield u. Kreider[201]).

Thallohydronitrat. Ditte[126]) behauptete die Bildung des Hydronitrats $TlNO_3 \cdot 3HNO_3$ in den Lösungen von $TlNO_3$ in Salpetersäure-Monohydrat. Durch Sättigen von HNO_3 (D 1,50) mit $TlNO_3$ und Abkühlen unter 0° erhielten Wells u. Metzger[232]) farblose Nadeln von $TlNO_3 \cdot 2HNO_3$, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig sind.

Thallonitrit, $TlNO_2$, wird erhalten durch doppelte Umsetzung des Sulfats mit Bariumnitrit, Eindampfen der Lösung im Vakuum und mehrfaches Fällen der Lösung des Rückstandes mit Alkohol.[258, 264]) Schwach gelbliche, kristallinische Masse, die bei höherer Temperatur in Tl_2O und N_2O_3 zerfällt und sich an der Luft und in Lösung zum Nitrat oxydiert.

Thallophosphate. a) Thallophosphat, Tl_3PO_4, entsteht durch Absättigung von Phosphorsäure mit Thallocarbonat, ferner aus $Tl_2SO_4 \cdot Na_2HPO_4$ durch Umsetzung in ammoniakalischer Lösung und durch Schmelzen des Metaphosphats mit 2 Mol Na_2CO_3; dieses letztere Verfahren liefert lange farblose Kristalle, die sich in Wasser wenig, dagegen in Lösungen von Ammoniumsalzen reichlich lösen. Schmelzp. bei Rotglut. Dichte der Schmelze 6,89.[44, 50, 78, 81, 134]) Nach Crookes[31]) lösen 100 g Wasser bei 15,5° 0,497, bei 100° 0,671 g Tl_3PO_4.

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	128	256	512	1024
Λ	106,5	117,8	122,9	122,9

b) Thallohydrophosphat, Tl_2HPO_4. Lamy[50]) erhielt dieses Phosphat anscheinend unter denselben Bedingungen, unter denen Rammelsberg[81]) das dreibasische Salz gewann, nämlich durch Eindampfen der Lösung des Carbonats in Phosphorsäure; aus der Mutterlauge derselben kristallisierte das Salz $2Tl_2HPO_4 \cdot H_2O$ ($Tl_2HPO_4 \cdot H_2O$? (Rammelsberg)). Durch Kochen mit Wasser spaltet es TlH_2PO_4 ab. Beim trockenen Erhitzen wird Pyro-

phosphat und Metaphosphat gebildet. Spez. Gew. des wasserfreien Salzes 1,779.[102]) Nach Lamy u. Descloizeaux[74]) sind die Kristalle des wasserhaltigen Phosphats rhombisch und isomorph mit $H_2NaPO_4 \cdot H_2O$, also nicht mit dem Dinatriumphosphat, sondern mit dem Mononatriumphosphat. Zu anderen Resultaten kam Rammelsberg.[134]) Nach ihm ist das von Lamy beschriebene Dithalliumphosphat Tl_2HPO_4 als Tl_3PO_4 anzusehen, während die wasserhaltige Verbindung (nach Lamy $Tl_2HPO_4 \cdot H_2O$) ein Doppelsalz der Zusammensetzung $HTl_2PO_4 \cdot 2H_2TlPO_4$ ist.

c) Thallodihydrophosphat, TlH_2PO_4, wird erhalten aus der Lösung des dreibasischen Salzes in einem Überschusse von Phosphorsäure und bildet perlmutterglänzende Blättchen oder lange Nadeln. Kristallsystem: monoklin, vielleicht isomorph mit $(NH_4)_2HPO_4$.[74, 81]) Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung reagiert schwach sauer. Schmelzp. ungefähr 190° (Lamy). Bei 240° bildet sich $H_2Tl_2PO_7$, bei Rotglut das Metaphosphat.

Äquivalent-Leitfähigkeit nach Franke[290]):

v	64	128	256	512	1024
Λ	96,9	101,1	104,0	106,5	108,7

Isomorphieverhältnis von $HTl_2PO_4 \cdot H_2O$ und H_2TlPO_4 zu $H_2NaPO_4 \cdot H_2O$ und $H(NH_4)_2PO_4$:

$HTl_2PO_4 + H_2O$	rhombisch	$a : b : c = 0,934 : 1 : 0,657$
$H_2NaPO_4 + H_2O$	„	$a : b : c = 0,931 : 1 : 0,782$
H_2TlPO_4	monoklin	$a : b : c = 3,175 : 1 : 1,458\ \beta = 91^0 44'$
$H(NH_4)_2PO_4$	„	$a : b : c = 3,045 : 1 : 1,198\ \beta = 92^0 0'$.

Thallopyrophosphat, $Tl_4P_2O_7$. Durch Erhitzen des Salzes Tl_2HPO_4 entsteht eine glasartige Masse, die sich mit Wasser unter Abscheidung eines weißen Phosphats (?) teilweise zersetzt. Aus der Lösung kristallisieren glänzende monokline Kristalle des Pyrophosphats; aus der Mutterlauge gewinnt man bei freiwilliger Verdunstung monokline Kristalle von $Tl_4P_2O_7 \cdot 2H_2O$, die leichter löslich sind als das wasserfreie Salz. — Erhitzt man TlH_2PO_4 auf 240°, so erhält man das sehr leicht lösliche Dihydropyrophosphat $H_2Tl_2P_2O_7$. Schmelzp. 270°.[50, 74, 78])

Thallometaphosphat, $TlPO_3$. Durch Glühen von TlH_2PO_4 erhält man eine gleiche, sehr schwer lösliche Masse; eine lösliche Modifikation entsteht durch Glühen von Ammonium-Thalliumphosphat. Die Existenz dieses Doppelsalzes hält Rammelsberg für zweifelhaft; vielleicht handelt es sich um isomorphe Gemische der Komponenten.

Thallohypophosphit, H_2TlPO_2, durch doppelte Umsetzung aus dem Na-Salze und Tl_2SO_4 erhalten, bildet rhombische Kristalle, schmilzt bei 150°, entwickelt bei höherer Temperatur Phosphorwasserstoff und hinterläßt einen Rückstand von Pyro- und Metaphosphat.[92])

Thallohypophosphat, Tl_2PO_3. Neutralisiert man eine heiße Lösung von Unterphosphorsäure mit Tl_2CO_3, so scheidet sich Tl_2PO_3 in seidenglänzenden Nadeln aus; man erhält es auch durch doppelte Umsetzung aus Tl_2SO_4 und Na_2PO_3. Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser. Es schmilzt bei 250° und zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Thallium: $Tl_2PO_3 = TlPO_3 + Tl$. Im Sonnenlicht nimmt es eine blaue Färbung an. Ein saures Hypophosphat, $HTlPO_3$, bildet sich, falls man Unterphosphorsäure zur Hälfte neutralisiert (Indikator Methylorange) oder durch doppelte Umsetzung von Tl_2SO_4 mit Monobariumhypophosphat. Farblose Kristalle, schmilzt und zersetzt sich gegen 200°; die Lösung der

Schmelze enthält Phosphit. Rammelsberg gibt dem sauren Salz die Formel $2HTlPO_3 \cdot Tl_2PO_3$.[175, 185, 187])

Thallothiophosphat, Tl_3PS_4, wird nach Glatzel[190]) durch Erhitzen von Thallosulfid mit Phosphorpentasulfid erhalten. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben kristallinischen Masse, die in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, beim Erhitzen mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt.

Thalloarseniate. Man kennt, wie bei den Phosphaten, auch bei den Arseniaten alle drei Sättigungsstufen.

a) Thalloarseniat, Tl_3AsO_4, entsteht aus TlH_2AsO_4 durch Behandlung der Lösung mit Ammoniak, bildet leichte, seidenartige Nadeln (Willm[44])).

b) Thallohydroarseniat, Tl_2HAsO_4, wird erhalten durch Absättigen einer siedenden Arsensäurelösung mit Tl_2CO_3 oder durch Lösen von Thallium in Arsensäure. Sehr leicht lösliche, leicht schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen verflüchtigt sich As_2O_3, während Tl_2O_3 zurückbleibt.[2, 330]).

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	70,4	74,3	78,3	81,2	82,8	84,2	85,4

c) Thallodihydroarseniat, TlH_2AsO_4, wird beim Kochen von Tl_2O_3 mit wässriger, arseniger Säure in glänzenden, ziemlich leicht löslichen Nadeln erhalten.[44])

Thalloarsenit, Tl_3AsO_3, entsteht durch doppelte Umsetzung von Tl_2SO_4 oder TlCl mit K_3AsO_3 bei Gegenwart einiger Tropfen Kalilauge in siedender Lösung. Gelbliche Nadeln, in Wasser wenig löslich.[208])

Thallosulfarsenit. Fällt man eine Thalloarsenlösung in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht ein Niederschlag der Zusammensetzung $TlAsS_2$, der durch Erhitzen und durch die Einwirkung von Alkalien unter Abscheidung von Tl_2S zersetzt wird.[73, 24, 218])

Thalloantimoniat, $TlSbO_3 \cdot 2H_2O$, beschreiben Beilstein und v. Bläse[163]) als farblosen Niederschlag, der aus der Lösung des Kaliumsalzes mit Thallosalz gefällt wird; er ist in Wasser, frisch gefällt, ein wenig löslich, getrocknet unlöslich.

Thallocarbonate, Tl_2CO_3. Das Hydrat TlOH und seine Lösung absorbieren lebhaft Kohlensäure; eine Lösung des Carbonats kann man auch durch doppelte Umsetzung von Tl_2SO_4 mit $BaCO_3$ gewinnen. Das Carbonat scheidet sich aus seinen Lösungen in langen prismatischen Nadeln ab, die in absol. Alkohol unlöslich sind.[20, 32, 65, 59]) Die Lösung ist seifig und färbt Lackmus blau. Schmelzp. 272°—273°.[299]) Bei hohem Erhitzen verliert es die Kohlensäure vollständig, wobei Thallo- und Thallioxyd zurückbleibt. Spez. Gew. nach Lamy 7,164.

Löslichkeit: 100 g H_2O lösen g Tl_2CO_3:

15,5°	18°	62°	100°	100,8°
4,02 (Crookes)	5,2 (Lamy)	12,9 (L.)	27,2 (?) (Cr.)	22,4 (L.)[2, 31])

Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25° im cm^{-1}. Ohm^{-1} nach Franke[290]):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	93,5	107,3	119,2	129,9	137,1	143,4

Diese Werte weisen auf eine erhebliche hydrolytische Spaltung in verdünnteren Lösungen hin.

Die Kristalle sind monoklin. Messungen von Lamy u. Descloizeaux[74]) und Miller[7]), de la Provostaye.[5])

Thallohydrocarbonat, $TlHCO_3$. Nach Carstanjen[65]) fällt durch

Zusatz von Alkohol zu einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung des Carbonats neutrales Carbonat aus; aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen das Hydrocarbonat in feinen Nadeln, die ziemlich leicht löslich sind; die Lösung entwickelt beim Kochen Kohlensäure. Lamy[2]) und Werther[41]) konnten dagegen ein saures Salz nicht gewinnen, wogegen Giorgis[200]) die Existenz desselben bestätigt.

Ein basisches Carbonat, $2Tl_2O \cdot CO_2$ fand Wyrouboff[171]) in einem Glase gebildet, in dem während mehrerer Jahre metallisches Thallium unter Wasser aufbewahrt worden war.

Thallosilicat. Gefällte Kieselsäure wird von TlOH und von Tl_2CO_3 gelöst. Fleming[75]) erhielt aus solcher Lösung ein Silicat der ungefähren Zusammensetzung $3Tl_2O \cdot 10SiO_2$. Schmelzendes Thallohydroxyd greift Glas und Porzellan an (Lamy). Wyrouboff[171]) beobachtete in einem Glase, in dem metallisches Thallium unter Wasser aufbewahrt wurde, die Bildung von quadratischen Kristallen der wahrscheinlichen Zusammensetzung

$$3Tl_2O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O.$$

Thalloformiat, $HTlCO_2$, aus dem Carbonat durch Zersetzen mit Ameisensäure gewonnen, ist sehr leicht löslich und schmilzt bei 100° unzersetzt.[6])

Thalloacetat, $TlH_3C_2O_2$, aus dem Carbonat und Essigsäure erhalten, ist zerfließlich, beim Umkristallisieren aus Alkohol bilden sich seideglänzende Nadeln.[6]) Ein saures Acetat, $TlH_3C_2O_2 \cdot H_4C_2O_2$, entsteht nach Lescoeur[106]) durch Verdunsten einer Lösung des neutralen Salzes in Eisessig. Schmelzpunkt 64°.

Thallooxalate. $Tl_2C_2O_4$ kristallisiert aus der Lösung von Tl_2CO_3 und Oxalsäure in siedendem Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Prismen; es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Es zersetzt sich bei ungefähr 249°. 1 T. löst sich bei 15° in 69,27, bei 100° in 11,07 T. Wasser.[6, 30]) Nach Abegg und Spencer[278]) lösen sich bei 25° 0,03768 Mol im Liter, oder 100 g der gesättigten Lösung enthalten 1,116 g $Tl_2C_2O_4$. Während Zusätze von Tl-Ionen (in Form von $TlNO_3$) normal eine Löslichkeitsabnahme des Salzes verursachen, bewirken wachsende Zusätze von C_2O_4''-Ionen (in Form von $K_2C_2O_4$) nach einem Minimum eine Löslichkeitszunahme, woraus auf die Bildung komplexer Thallooxalatanionen zu schließen ist. Tatsächlich ergibt sich nach der Bestimmung der C_2O_4''-Ionenkonzentration (durch Potentialmessungen) und der Berechnung der $Tl^{\cdot}$-Konzentration in der gesättigten Lösung, daß die $Tl^{\cdot}$-Konzentration zum größten Teile der binären Dissoziation in $Tl^{\cdot}$ und dem Komplex TlC_2O_4' entstammt, zum kleineren Teile der Dissoziation in $2Tl^{\cdot}$ und C_2O_4''. Das Löslichkeitsprodukt $(Tl^{\cdot})^2 \cdot (C_2O_4'')$ ergibt den Wert $1{,}38 \cdot 10^{-5}$; hieraus berechnet sich die Stabilitätskonstante des Komplexes TlC_2O_4':

$$k = \frac{(TlC_2O_4')}{(Tl^{\cdot}) \cdot (C_2O_4'')} = 108.$$

Die Löslichkeitsbeeinflussungen bei 25° zeigen folgende Zahlen:

	0	0,04114	0,0799	0,1597	mol. $TlNO_3$
lösen:	0,03768	0,0264	0,0195	0,01235	mol. $Tl_2C_2O_4$

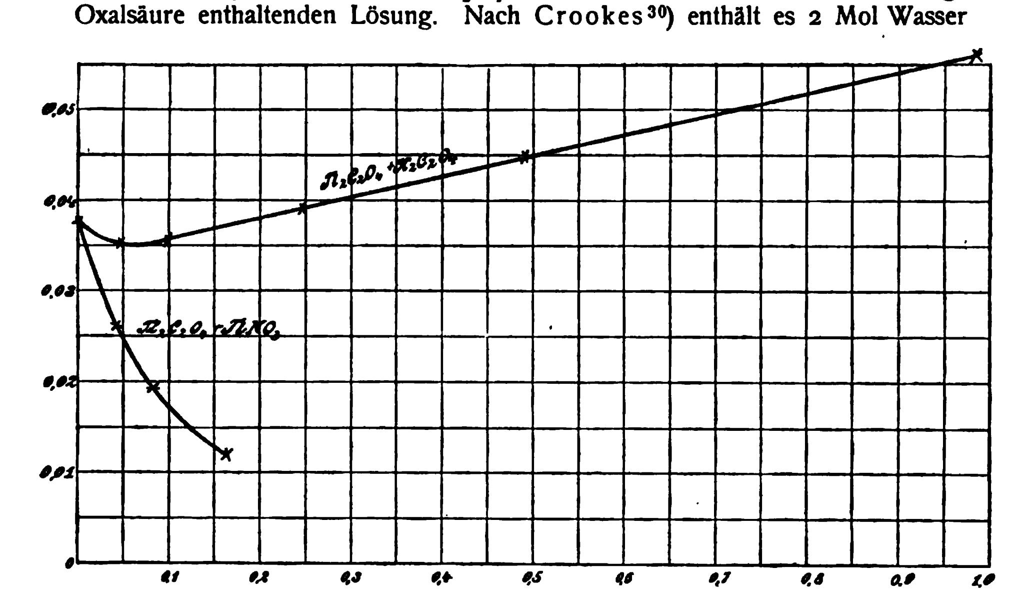
	0,0498	0,0996	0,2467	0,4886	0,9785 Mol $K_2C_2O_4$
lösen:	0,0351	0,03565	0,0390	0,04506	0,05536 Mol $Tl_2C_2O_4$

Die elektrische Leitfähigkeit für die gesättigte Lösung ist $\varkappa_{25} = 6793 \cdot 10^{-6}$, die Äquivalentfähigkeit $\Lambda = 90{,}1$; für die Verdünnungen:

v	32	64	128	258	512	1024
Λ	105	118	128,5	139	147,7	153,5

Vgl. hierzu: allgemeine Eigenschaften der Thalloverbindungen, S. 412.

Thallohydrooxalat, $HTlC_2O_4$, kristallisiert aus einer überschüssige Oxalsäure enthaltenden Lösung. Nach Crookes[30]) enthält es 2 Mol Wasser



und bildet perlmutterglänzende Blätter. Löst sich bei 15⁰ in 18,73 T. Wasser, Kuhlmann[6]) erhielt es wasserfrei.

Thallotartrat, $Tl_2C_4H_4O_6$, ist nach Crookes[30]) schwer löslich in Wasser und Alkohol; kristallisiert wahrscheinlich rhombisch. Messung von de la Provostaye[5]); aus der Lösung wird das Hydrotartrat $HTlC_4H_4O_6$ durch Zusatz von Weinsäure kristallinisch gefällt; es ist schwerer löslich als das neutrale Salz. Es scheint nach den Messungen von de la Provostaye isomorph mit Kalium- und Ammoniumhydrotartrat zu sein.

Thallopikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OTl$, von Kuhlmann[40]) dargestellt, existiert in einer gelben und in einer roten Form.[74]) Rabe[234]) untersuchte die beiden Formen eingehend. Fällt man Thallohydroxydlösung mit Pikrinsäure, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, denen sich allmählich rote glänzende Kristalle beimengen; durch Schlämmen mit Äther lassen sich beide Arten voneinander trennen; sie sind gleich zusammengesetzt. Die gelben Kristalle haben die Dichte 2,993, die roten 3,164 bei 17⁰. Beide Formen sind in Wasser und in Methylalkohol schwer löslich, die Löslichkeitsdifferenz ist gering. Der Umwandlungspunkt liegt bei 46⁰. Die rote Form kristallisiert monoklin, $a:b:c = 2{,}1118:1:2{,}3345$, die gelbe triklin, $a:b:c = 1{,}0718:1:0{,}5055$.

Thalliverbindungen.

Thallifluorid, TlF_3 (?). Bei Einwirkung von konzentrierter Fluorwasserstoffsäure auf frisch gefälltes Oxyd erhält man eine olivgrüne Masse, ebenso durch Versetzen einer Lösung des Thallinitrats mit Fluorwasserstoffsäure.[44])

Thallichloride. a) Anhydrid, $TlCl_3$. Durch langsame Entwässerung des Tetrahydrats über Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Thomas[252]) das wasserfreie Chlorid als kristallinische Masse. Den Gang der Entwässerung verfolgte Cushman.[241]) Der Verlauf der Entwässerungskurven zeigt, daß die ersten 3 Mol H_2O bedeutend schneller entweichen als das letzte, was auf die Existenz des Monohydrats hinweist. Versuche von Mac Clenahan[267]) lassen erkennen, daß die Entwässerung in drei Phasen verläuft, indem 2 Mol H_2O relativ schnell entweichen, während das dritte langsamer, das letzte nur sehr langsam entfernt wird. Findet die Entwässerung bei 55° statt, so entweichen ebenfalls 3 Mol Wasser, während bei weiter fortgesetzter Entwässerung partielle Zersetzung unter Chlorabgabe stattfindet. Das Chlorid ist demnach wenig beständig. Schon bei 40° beginnt die Abgabe von Chlor, die bei 100° sehr energisch wird.[221]) R. J. Meyer erhielt das Chlorid-Anhydrid, indem er die Ätherverbindung desselben im Vakuum bis zum vollständigen Entweichen des Äthers beließ. Schmelzp. 25°. An der Luft nimmt $TlCl_3$ Wasser auf und geht allmählich in das Tetrahydrat über. Es ist in Alkohol und in Äther sehr leicht löslich.

$TlCl_3$ löst sich in wenig Wasser zu einer sauren Lösung klar auf; verdünnt man stark, so scheidet sich ganz plötzlich Oxydhydrat in braunen Wolken aus; die Lösung erleidet demnach mit der Verdünnung eine weitgehende hydrolytische Spaltung, die bereits bei niedriger Temperatur bemerkbar ist, wie der Gang der elektrischen Leitfähigkeit bei 0° erweist. R. J. Meyer[221]) fand:

$t = 0°$; $^1/_3 TlCl_3$:

v	2	4	8	16	32	64	128
Λ	34,8	40,8	48,2	58,6	74,2	102,7	145,7
Δ		6,0	7,4	10,4	15,6	28,5	43,0

Wird die Lösung des Chlorids unter Zusatz von Salpetersäure mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat tropfenweise unter Erwärmen versetzt, so geht ein Teil des gefällten Chlorsilbers wieder in Lösung, indem sich wahrscheinlich Komplexe zwischen Thallinitrat und Chlorsilber bilden. Tatsächlich vermag eine saure Lösung von $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ beträchtliche Mengen AgCl aufzulösen.[249])

b) Tetrahydrat, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$. Zur Darstellung wird eine Suspension von Thallochlorid in Wasser mit Chlorgas behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist; die unterhalb 60° unter zeitweiligem Einleiten von Chlor bis zur Sirupkonsistenz eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse feiner farbloser Nadeln. Bei langsamer Verdunstung der Lösung bilden sich große sechsseitige Tafeln. Schmelzp. 36—37° nach Thomas[252]), 43—45° nach R. J. Meyer.[221]) Das Tetrahydrat ist an trockener Luft beständig, in feuchter Luft zerfließt es. (Über den Gang der Entwässerung siehe beim Anhydrid.) Bei 17° lösen sich 86,2 Teile des Hydrats in 100 T. Wasser; für die bei 17° gesättigte Lösung ist D = 1,85.

c) Monohydrat, $TlCl_3 \cdot H_2O$. Durch Entwässerung des Tetrahydrats bei 55° oder langsamer bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure bildet sich das Monohydrat, welches zuerst von Werther[41]) aus wässriger Lösung unter nicht genau definierten Bedingungen erhalten wurde.[221])

Aus den Lösungen von $TlCl_3$ oder seiner Hydrate in Alkohol oder

Äther scheiden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels, wenn man den Zutritt von Feuchtigkeit möglichst ausschließt, die Verbindungen $TlCl_3 \cdot C_2H_6O$ und $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ in großen Kristallen aus; die Ätherverbindung gibt im Vakuum Äther ab und geht allmählich in $TlCl_3$ über.[221, 249, 241])

Thallichlorwasserstoffsäure, $TlCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$. Dampft man eine wässrige Lösung von $TlCl_3$ unter Zusatz von 1 Mol HCl und unter dauerndem Einleiten von Chlorgas ein und verdunstet zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure, so scheidet sich ein Brei haarfeiner Nadeln ab, die an der Luft schnell zerfließen. In trockner Atmosphäre ist die Säure sehr beständig. Beim Erhitzen tritt Reduktion unter Abgabe von HCl und Cl ein. Diese Thallichlorwasserstoffsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Goldchlorwasserstoffsäure $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, unterscheidet sich von dieser jedoch dadurch, daß in ihrer wässrigen Lösung keine komplexen Anionen $TlCl_4'$ beständig sind, da bei der Neutralisation mit Kalilauge das Doppelsalz $TlCl_3 \cdot 2KCl \cdot H_2O$ auskristallisiert, während Aurichlorwasserstoffsäure unter gleichen Bedingungen Komplexe vom Typus $R^{\cdot}AuCl_4'$ liefert.[221])

Thallichlorid-Ammoniak, $TlCl_3 \cdot 3NH_3$, fällt nach Willm[44]) aus einer alkoholischen Lösung von $TlCl_3$ durch Ammoniakgas aus und bildet sich auch bei Einwirkung von Ammoniakgas auf das trockene Chlorid; angeblich wird es auch aus einer stark chlorammoniumhaltigen wässrigen Lösung des Chlorids durch Zusatz von Ammoniak erhalten. Die Verbindung bildet einen weißen, kristallinischen Niederschlag.

Thallibromid, $TlBr_3 \cdot 4H_2O$. Die Lösung von Thallobromür in Brom hinterläßt beim Eindunsten einen Sirup, der zu schwach gelben Nadeln erstarrt.[239]) R. J. Meyer[221]) erhielt, indem er im Vakuum verdunstete und einen Überschuß von Brom anwandte, das Monohydrat $TlBr_3 \cdot H_2O$. Das Bromid ist viel unbeständiger als das Chlorid; es geht spontan unter Bromverlust in den Komplex $TlBr_3 \cdot TlBr$ über (Typus TlX_2). Es steht dies im Einklang mit der von Abegg und Spencer[273]) konstatierten erheblichen Neigung des Bromions mit Thalliionen Komplexe zu bilden, die ihren Ausdruck in dem starken Potentialabfall findet, den eine $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$-Lösung bei Zusatz von Bromion erfährt. In dieser Beziehung steht das Brom in der Reihe der komplexbildenden Anionen zwischen dem Oxalat- und dem Nitrition. — (S. die Tabelle im allgemeinen Teil.)

Thallichlorobromide. Diese gemischten Thallihalogenide sind von Thomas[239, 252]) dargestellt worden. Sie werden erhalten durch gemäßigte Einwirkung von Chlor auf Thallobromid bezw. von Brom auf Thallochlorid bis zur Lösung und Verdunsten; sie haben die Zusammensetzung $TlClBr_2 \cdot 4H_2O$ und $TlBrCl_2 \cdot 4H_2O$. Sie vermögen Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu fixieren und die Säuren

$$TlClBr_2 \cdot HCl \cdot H_2O, \quad TlClBr_2 \cdot HBr \cdot H_2O, \quad TlBrCl_2 \cdot HCl \cdot H_2O$$

zu bilden, die Thomas nur im flüssigen Zustande erhalten konnte. Die Chlorobromide sind sehr zersetzlich und gehen spontan unter Verlust von Chlor und Brom in Reduktionsprodukte vom Typus TlX_2 über. (Siehe diese.)

Thallijodid, TlJ_3. Die schwarze Fällung, die Kaliumjodid in einer wässrigen Thallilösung erzeugt, verhält sich wie ein Gemisch von TlJ und Jod, da man ihr das Jod durch Lösungsmittel entziehen kann. Nicklès[43]) erhielt das Trijodid durch Einwirkung von ätherischer Jodlösung auf Thallojodid in schwarzen rhombischen Prismen. Wells und Penfield[202]) wandten

alkoholische Jodlösung an. Die schwarzen Kristalle sind rhombisch und isomorph mit den rhombischen Alkali-Trihalogeniden:

RbJ_3 a : b : c = 0,6858 : 1 : 1,1234
CsJ_3 a : b : c = 0,6824 : 1 : 1,1051
TlJ_3 a : b : c = 0,6828 : 1 : 1,1217.

Thallijodid gibt an der Luft und beim Erhitzen leicht 2 Atome Jod ab; es ist nicht merklich löslich in Äther und Alkohol. Über seine Existenzbedingungen und seine Konstitution geben neuere Untersuchungen von Abegg und Maitland[280a]) (s. bei Thallo-Thalli-Jodid S. 439) Auskunft.

Komplexe der Thallihalogenide mit einwertigem Thallium. Die ausgesprochene Neigung der Halogenionen zur Komplexbildung prägt sich besonders charakteristisch in der Wechselwirkung mit den schwach elektroaffinen $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aus, die zu Komplexen von großer Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung führt; unter ihnen verdienen die Verbindungen, in denen $Tl^{\cdot}$ als Kation fungiert — also die Thalli-Thallohalogenide — wegen der Unbeständigkeit ihres Moleküls und ihrer daraus folgenden Umwandlungsfähigkeit ein besonderes Interesse.

Thallo-Thallihaloide.

Thallo-Thallichloride. a) Typus $Tl_2X_3 \cdot TlCl_3 \cdot 3TlCl$. Lamy[2]) erhielt durch Lösen von metallischem Thallium, Crookes und Church[18]) durch Lösen von TlCl in Königswasser und Umkristallisieren aus angesäuertem Wasser zuerst die gelben, jodbleiähnlichen Kristalle dieser Verbindung. Es ist aber zweifelhaft, ob man auf diesem Wege stets Kristalle der obigen Zusammensetzung erhält. Werther[41]) gewann in der Zusammensetzung sehr variierende Komplexe von $TlCl_3$ und TlCl, die alle dieselbe typische Kristallform besaßen und nur in der Färbung sich insofern unterschieden, als die chlorürreichen dunkler gelb waren als die chlorürärmeren. Er führt die Verbindungen $TlCl_3 \cdot 3TlCl$; $4TlCl_3 \cdot 3TlCl$ und $15TlCl_3 \cdot TlCl$ an. Nach R. J. Meyer[221]) kristallisiert $TlCl_3$ mit TlCl in zahlreichen Verhältnissen zusammen (1 Mol $TlCl_3$ vermag sich aber nicht mit mehr als 3 Mol TlCl zu vereinigen). Die Verbindung $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ erhält man daher stets, wenn man TlCl in eine siedende, wässrige Lösung von $TlCl_3$ bis zur Sättigung einträgt, wenn man Thallochlorid bei Gegenwart von Wasser gemäßigt mit Chlorgas behandelt, die so gebildete gelbe Masse aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, wenn man Thallichloridlösung durch schwächere Reduktionsmittel, wie Oxalsäure oder Hydroperoxyd partiell reduziert usw. Die Verbindung kristallisiert in flimmernden, gelben, hexagonalen Blättchen vom spez. Gew. 5,9 nach Lamy.[2]) Die verdünnte wässrige Lösung ist farblos, daher wohl zum größeren Teil in die Komponenten $TlCl_3$ und TlCl gespalten. Die von Abegg und Spencer ausgeführten Potentialmessungen an gemischten Lösungen von $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Tl^{\cdot}$-Chlorid, sowie an der Lösung des Doppelsalzes selbst zeigen, daß mit steigender Verdünnung eine Spaltung des Komplexes $TlCl_6'''$ in $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cl' stattfindet, da die abgespaltenen $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen das Oxydationspotential erhöhen. Die Löslichkeit von $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ wurde von Abegg und Spencer bei 25° zu 0,00333 Mol gefunden. Ältere Bestimmungen differieren untereinander sehr erheblich, ein Zeichen dafür, daß dieselben sich auf Komplexe verschiedener Zusammensetzung beziehen.[2, 18, 51]) Der Chlordissoziationsdruck im Komplex $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ ist nach den Berechnungen von Abegg und Spencer von der Größenordnung 10^{-20}, also sehr

klein, womit die Tatsache im Einklang steht, daß durch weitere Chlorierung sehr leicht $TlCl_3$ erhalten wird.

b) Typus TlX_2 · — $TlCl_3 \cdot TlCl$. Diese Verbindung erhielt Lamy[2]) durch Erhitzen von Tl oder TlCl im langsamen Chlorstrome bei einer Temperatur, bei der das Produkt dünnflüssig bleibt, als blaßgelbe, wenig zerfließliche Masse, die sich beim Erhitzen in $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ und $TlCl_3$ umwandelt.

Thallo-Thallibromide. Entsprechend den beiden Thalli-Thallochloriden lassen sich die beiden Bromide $TlBr_3 \cdot 3TlBr$ und $TlBr_3 \cdot TlBr$ erhalten; ersteres gewinnt man am einfachsten durch Fällung einer $Tl^{\cdot\cdot\cdot}Tl^{\cdot}$-Lösung mit Kaliumbromid, ferner durch Lösen von TlBr in einer Lösung von $TlBr_3$, schließlich durch Zersetzen von $TlBr_3 \cdot TlBr$ mit Wasser. $TlBr_3 \cdot 3TlBr$ bildet rote, goldglänzende hexagonale Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die wässrige verdünnte Lösung ist farblos; beim Umkristallisieren scheidet sich leicht TlBr ab. — Die Verbindung $TlBr_3 \cdot TlBr$ entsteht, wenn man eine Bromidlösung über Schwefelsäure eindunsten läßt, wobei das zuerst ausgeschiedene Tribromid unter Bromverlust in $TlBr_3 \cdot TlBr$ übergeht: $2TlBr_3 = TlBr_3 \cdot TlBr + Br_2$. Bei der Bromierung des Thallobromids in Gegenwart organischer Lösungsmittel bildet sich die Verbindung direkt; sie kristallisiert in langen gelben Nadeln.[42, 221, 245]) Die Zersetzung mit Wasser vollzieht sich im Sinne der Gleichung: $3(TlBr_3 \cdot TlBr) = TlBr_3 \cdot 3TlBr + 2TlBr_3$.

Thallo-Thallichlorobromide.[221, 222, 223, 224, 227, 228, 230, 231, 239, 245])

a) Typus Tl_2X_3. Diese gemischten Halogenide leiten sich von den beiden Komplexen $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ und $TlBr_3 \cdot 3TlBr$ durch partiellen Ersatz von Chlor durch Brom resp. von Brom durch Chlor ab. Sie werden dargestellt durch gemäßigte Chlorierung von TlBr oder Bromierung von TlCl und entstehen auch durch Zersetzung der Thalli-Thallochlorobromide vom Typus TlX_2 oder auch durch Lösen von TlBr in $TlCl_3$, von TlCl in $TlBr_3$. Sie kristallisieren in roten bis orangegelben flimmernden Blättchen. Man kennt die Verbindungen:

$$Tl_4Cl_4Br_2 = TlCl_3 \cdot 2TlBr \cdot TlCl; \quad Tl_4Cl_3Br_3 = TlCl_3 \cdot 3TlBr;$$
$$Tl_4Cl_2Br_4 = TlBr_3 \cdot 2TlCl \cdot TlBr.$$

b) Typus TlX_2. Diese gemischten Verbindungen entsprechen den Komplexen $TlCl_3 \cdot TlCl$ und $TlBr_3 \cdot TlBr$. Sie werden wie diese erhalten, indem man TlCl mit Brom, TlBr mit Chlor bis zur Lösung behandelt und eindunsten läßt. Zwischenprodukte sind die Thallichlorobromide $TlClBr_2$ und $TlBrCl_2$ (s. oben), die spontan Chlor und Brom verlieren:

$$2TlClBr_2 = TlBr_3 \cdot TlCl + BrCl; \quad 2TlBrCl_2 = TlCl_3 \cdot TlBr + BrCl.$$

Durch Zersetzung mit Wasser gehen sie in Verbindungen vom Typus Tl_2X_3 über.

Thallo-Thallijodid. Strecker[53]) und Jörgensen[91]) beschreiben das Jodid $TlJ_3 \cdot 5TlJ = Tl_6J_8$ als mikroskopische, undurchsichtige rhombische Tafeln. Knösel[101]) will ferner eine Verbindung Tl_2J_3 erhalten haben.

Nach Abegg und Maitland[280a]) verläuft bei 25° die Jodierung von TlJ in 2 Stufen:

Unter Lösungen, die weniger als 0,0056 fach gesättigt ($= 0{,}76 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter H_2O) an freiem J_2 sind, ist TlJ beständig; übersteigt J_2 diese Konzentration, so wird TlJ in eine schwarze Verbindung Tl_6J_8 umgewandelt; diese ihrerseits besteht bis zu J_2-Konzentrationen von höchstens 0,242-Sättigung ($= 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mol J_2/Liter H_2O) und wird bei höherer J_2-Konzentration in eine andere schwarze Verbindung TlJ_3 (s. S. 437) umgewandelt.

Keine dieser Verbindungen ist in Wasser oder den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln merklich löslich, dagegen spalten sie natürlich J_2 ab

und das ist irrtümlich als ein Zeichen von Löslichkeit, z. B. von TlJ_3 im Äther, aufgefaßt worden.

Die Jodierung von TlJ erfolgt am schnellsten neben wässrigen Lösungen, die außer Jod noch Alkalijodid gelöst enthalten; sowohl Tl_6J_8 wie TlJ_3 wirken nämlich amphoter, einerseits als Thallo- anderseits als Thalliderivate und bilden in letzterer Eigenschaft mit großer Affinität komplexe Anionen der Formel TlJ_4'. In dieser Gestalt wird eine der Alkalijodidkonzentration proportionale Menge von Jodthallium in die Lösung gezogen, aus deren Vorrat sich die Bodenkörper bilden, die den in der Lösung herrschenden Konzentrationen an freiem J_2 entsprechen; bei Verwendung von J_2-Lösungen, die kein Jodthallium aufnehmen, muß die Jodierung durch Diffusion von J_2 in die feste Phase erfolgen, was erheblich langsamer geht.

Die Jodid- und Jodthallium enthaltenden wässrigen Lösungen, die über den verschiedenen Bodenkörpern stehen, also an ihnen gesättigt sind, weisen ein System gekoppelter Gleichgewichte zwischen den Ionenarten $Tl^{\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, TlJ_4', J', J_3', den neutralen Molekeln TlJ, TlJ_3, J_2 und den festen Phasen TlJ, Tl_6J_8, TlJ_3, J_2 auf.

Durch Feststellung 1. des gelösten Jodthalliums, dessen Konzentration praktisch identisch mit der der Ionen TlJ_4' ist, 2. der Konzentration des freien J_2 (durch Ausschütteln mit CCl_4), 3. des in Gestalt von J_2, J_3' und TlJ_4' vorhandenen titrierbaren Jods und 4. des Oxydationspotentials, dessen Betrag gleichzeitig für das Verhältnis $(J'):(J_2)$ und $(Tl^{\cdot\cdot\cdot}):(Tl^{\cdot})$ den Maßstab bildet, ergeben sich die quantitativen Verhältnisse. Darnach ist die Beständigkeitskonstante der Komplexionen

$$k_1 = \frac{(TlJ_4')}{(Tl^{\cdot\cdot\cdot})\cdot(J')^4} = 1{,}95\cdot 10^{30}.$$

Die Konzentration (TlJ_3) ist in den Lösungen über dem Bodenkörperpaar TlJ, Tl_6J_8 nur etwa das 0,03 fache der mit TlJ_3 gesättigten Lösungen, dagegen enthält eine an TlJ_3 und J_2 gesättigte Lösung von (TlJ) noch 0,22 fache Sättigung; darnach ist also TlJ_3 wesentlich als Thalloderivat des einwertigen Trijodions $J_2\cdot J'$, analog den Alkalitrijodiden, aufzufassen, was auch mit seiner Isomorphie im Einklang steht. Die beiden tautomeren Formen $Tl^{\cdot}(J_3)'$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}(J')_3$, nach denen TlJ_3 reagiert, unterscheiden sich offenbar dadurch, daß in ersterer J_2 von Valenzen des Jodions, in letzterer von denen des Tl gebunden wird. In der Schwerlöslichkeit dokumentiert sich die Thallonatur, in der Komplexionenbildung die Thallinatur dieser interessanten Verbindung.

Thallo-Thallicyanid, $TlCy\cdot TlCy_3$. Bei Versuchen, Thallicyanid darzustellen, erhält man stets den Komplex $TlCy\cdot TlCy_3$. Beim Auflösen von Tl_2O_3 in mäßig konzentrierter Blausäure entweichen nach Fronmüller[97, 118]) Cyangas, Kohlensäure und Ammoniak. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man weiße, stark glänzende, rhombische Kristalle. 100 T. Wasser lösen:

0^0	12^0	30^0
9,75	15,29	27,31 g

Die Lösung dieses Salzes wird durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, ein Zeichen für die Bildung stark komplexer Thallicyanionen. Kalilauge fällt dagegen sofort braunes Thallihydroxyd aus. Nach einigem Stehen wird die Lösung schwach alkalisch durch hydrolytische Spaltung. Offenbar ist das Cyanid als binärer Komplex $Tl^{\cdot}(TlCy_4)'$ aufzufassen, wofür auch die Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25^0 spricht. Goldschmidt[331] erhielt folgende Werte:

v	32	64	128	256	512
Λ	89,27	93,97	96,12	103,6	103,7

$\Lambda_{512-32} = 14{,}43.$

Die Werte sind durch schwache Hydrolyse ein wenig beeinflußt.

Komplexe der Thallihalogenide mit anderen Metallen.

Thallichloride. Ammonium-Thallichlorid. a) Wasserfrei: $TlCl_3 \cdot 3NH_4Cl$, kristallisiert aus einer Lösung von Tl_2O_3 und NH_4Cl in konzentrierter HCl. Beim Eindampfen ist, um Reduktion des Chlorids zu vermeiden, Chlor einzuleiten. Silberglänzende, anscheinend hexagonale Blättchen. Bei längerem Aufbewahren erleidet das Doppelsalz teilweise Reduktion unter Gelbfärbung (Neumann[157]), R. J. Meyer[221])). Willm erhielt aus der Lösung von $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ in HCl reguläre Kristalle, angeblich von $TlCl_3 \cdot 3NH_4Cl$; dieselben enthalten jedoch, wie die mitgeteilte Analyse erkennen läßt, noch Wasser.[12])

b) Wasserhaltig: $TlCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 2H_2O$. Aus der $TlCl_3$-Ätherverbindung erhielt Nicklès[43]) mit NH_4Cl farblose, angeblich rhombische Tafeln, die sich im Sonnenlichte gelb färben. Bei 100° entweicht das Wasser. Rammelsberg erhielt dasselbe Doppelsalz beim Verdunsten einer mit NH_4Cl versetzten Lösung von Tl_2O_3 in HCl; er sowohl wie Neumann erkannten es jedoch als dem tetragonalen System angehörig.[82])

Kalium-Thallichlorid. a) $TlCl_3 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ kristallisiert aus der mit KOH neutralisierten Lösung von $TlCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ oder aus einer Lösung von $TlCl_3$ und einem Mol KCl beim Eindampfen in glänzenden, monoklinen, in Wasser leicht löslichen Tafeln (R. J. Meyer[221])). Rammelsberg[82]) erhielt dasselbe Salz, jedoch mit 3 Mol H_2O, aus der Mutterlauge von $TlCl_3 \cdot 3KCl \cdot 3H_2O$; seine Analysen stimmen aber nur ungenügend mit den berechneten Zahlen. $TlCl_3 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ verliert im Exsikkator oder beim Erhitzen auf 50° bis 60° leicht 1 Mol H_2O. Bei weitergehender Entwässerung tritt gleichzeitig Reduktion unter Chlorabgabe ein.

b) $TlCl_3 \cdot 3KCl \cdot 2H_2O$. Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn $TlCl_3$-Lösungen mit 3 Mol oder einem Überschuß von KCl versetzt werden, sowohl in wässriger, wie in konzentrierter, salzsaurer Lösung. Tetragonale, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Sie verlieren im Exsikkator oder beim Erhitzen auf 50° bis 60° leicht beide Moleküle Wasser und gehen in das wasserfreie Salz über, welches sich bei weiterem Erhitzen reduziert (Neumann, Rammelsberg, R. J. Meyer). Nach Fock[132]) ist das Doppelsalz hexagonal kristallisiert und isomorph mit Indium-Kaliumchlorid, was von Wyrouboff[171]) bestritten wird (vergl. auch Nicklès[43])).

Lithium-Thallichlorid, $TlCl_3 \cdot 3LiCl \cdot 8H_2O$, beschreibt Pratt[207]) als sehr leicht lösliche, zerfließliche Kristalle.

Natrium-Thallichlorid, $TlCl_3 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$, ist nach Pratt ebenfalls sehr leicht löslich.

Rubidum-Thallichlorid. a) $TlCl_3 \cdot 3RbCl$ erhielt Neumann[157]) durch Lösen von Tl_2O_3 und RbCl in konzentrierter HCl und Eindampfen unter Einleiten von Chlor.

b) $TlCl_3 \cdot 2RbCl \cdot H_2O$ wird nach Pratt gewonnen durch Zufügen von 1,25 bis 18 g RbCl zu einer ziemlich konzentrierten Lösung von 30 g $TlCl_3$. Das Salz kann aus Wasser umkristallisiert werden und kristallisiert rhombisch.

c) $TlCl_3 \cdot 3RbCl \cdot H_2O$ gewann ebenfalls Pratt durch Mischen einer Lösung von 1,5 bis 25 g $TlCl_3$ mit einer solchen von 40 g RbCl. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung scheidet aber beim Umkristallisieren das Doppelsalz $TlCl_3 \cdot 2RbCl \cdot H_2O$ ab. Dünne Blättchen, wahrscheinlich des monoklinen Systems. Godeffroy[332]) beschreibt ein Doppelsalz $TlCl_3 \cdot 3RbCl \cdot 2H_2O$ als große, quadratische, an der Luft verwitternde Kristalle.

Cäsium-Thallichloride (Pratt[207]), Godeffroy[332])). a) $TlCl_3 \cdot 2CsCl$ entsteht, wenn 5 bis 8 g $TlCl_3$ zu einer ziemlich konzentrierten Lösung von 100 g CsCl zugefügt werden. Nach Pratt ist das Salz von blaßgrüner (?) Färbung. Seine Analysen ergeben noch einen geringen Wassergehalt.

b) $2TlCl_3 \cdot 3CsCl$ wird als schwerer, weißer Niederschlag erhalten, wenn man 5 bis 29 g CsCl zu einer Lösung von 40 g $TlCl_3$ fügt. Aus heißem Wasser erhält man hexagonale Prismen; aus einer Lösung von 30 g CsCl und 50 g $TlCl_3$ kristallisiert dasselbe Salz, aber in hexagonalen Tafeln.

c) $TlCl_3 \cdot 2CsCl \cdot H_2O$ bildet sich, wenn 8 bis 15 g $TlCl_3$ zu einer verdünnten Lösung von 100 g CsCl gegeben werden. Es ist in heißem Wasser leicht löslich; beim Umkristallisieren erhält man aber, ebenso wie beim Umkristallisieren des wasserfreien Salzes, das Doppelsalz $2TlCl_3 \cdot 3CsCl$. — Godeffroy[332]) beschreibt dasselbe Salz mit 2 Mol Kristallwasser.

d) $TlCl_3 \cdot 3CsCl \cdot H_2O$ wird als weißer Niederschlag erhalten, wenn man 0,25 g $TlCl_3$ zu einer Lösung von 50 g CsCl fügt. Aus der warmen Lösung kristallisiert es in haarfeinen Kristallen.

Beryllium-Thallichlorid, $2TlCl_3 \cdot BeCl_2$, aus $BeCl_2$, Tl_2O_3 und HCl von Neumann erhalten.

Kupfer-Thallichlorid, $2TlCl_3 \cdot CuCl_2$ erhielt Willm durch Verdunsten der gemischten Lösungen der Komponenten.

Thallibromide. Thalli-Ammoniumbromid, $TlBr_3 \cdot NH_4Br \cdot 4H_2O$ und $TlBr \cdot NH_4Br \cdot 2H_2O$. Nicklès[54]) erhielt aus der Verbindung von $TlBr_3$ mit Äther durch Lösen in einer NH_4Br-Lösung diese beiden Salze, von denen das erstere in gelben, verwitternden Nadeln, das zweite in rhombischen Tafeln kristallisiert. Beide schmelzen in ihrem Kristallwasser unter 100°. Willm[42]) erhielt aus wässriger Lösung von $TlBr_3$ dasselbe Doppelsalz mit 5 Mol Wasser, die im Vakuum leicht abgegeben wurden.

Kalium-Thallibromide. a) $TlBr_3 \cdot KBr \cdot 2H_2O$, zuerst von Nicklès beschrieben, kristallisiert rhombisch und ist isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalz. Eine Entwässerung des Salzes ist nach R. J. Meyer[221]) nicht möglich, ohne daß zugleich Reduktion erfolgt. Letztere tritt auch beim Liegen der Kristalle an der Luft auf.

b) $2TlBr_3 \cdot 3KBr \cdot 3H_2O$ erhielt Rammelsberg[82]) aus TlBr, Br, Wasser und KBr in gelblichen, wahrscheinlich regulären Kristallen, doch erscheint es zweifelhaft, ob dieselben nicht als identisch mit $TlBr_3 \cdot KBr \cdot 2H_2O$ anzusehen sind.[221])

Rubidium-Thallibromide. a) $TlBr_3 \cdot RbBr \cdot H_2O$ entsteht beim Zusatz einer Lösung von 3 bis 24 g RbBr zu 40 g $TlBr_3$ in regulären, blaßgelben Kristallen, die sich aus Wasser unverändert umkristallisieren lassen.[207])

b) $TlBr_3 \cdot 3RbBr \cdot H_2O$ wird erhalten, wenn man 1,5 bis 24 g $TlBr_3$ zu einer sehr konzentrierten Lösung von 50 g RbBr gibt. Goldgelbe, tetragonale, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle; gehen beim Umkristallisieren in $TlBr_3 \cdot RbBr \cdot H_2O$ über (Pratt).

Cäsium-Thallibromide. a) $TlBr_3 \cdot CsBr$ erhielt Pratt durch Ver-

setzen einer Lösung von 40 g $CsBr_3$ mit 2 bis 10 g TlBr in regulären Würfeln.

b) $2TlBr_3 \cdot 3CsBr$ bildet gelblich-rote Kristalle und entsteht beim Zusatze von 1 bis 15 g $TlBr_3$ zu einer Lösung von 50 g CsBr. Das Salz ist luftbeständig und kristallisiert aus Wasser unverändert wieder aus; es entsteht auch durch Verdampfen einer Lösung des Salzes $TlBr_3 \cdot CsBr$.

Thallijodide. Ammonium-Thallijodid, $TlJ_3 \cdot NH_4J$, beschreibt Nicklès[43]) ohne Angabe der Darstellung. Verliert in Berührung mit Wasser und beim Erhitzen Jod. Rote, rhombische Tafeln.

Kalium-Thallijodid, $TlJ_3 \cdot KJ$ erhielten Willm[42]) u. Johnson[128]) durch Verdampfen einer alkoholischen Lösung von TlJ, Jod und Jodkalium in fast schwarzen, im durchscheinenden Lichte granatroten, großen Kristallen; beim Erhitzen und in Berührung mit Wasser zerfällt die Verbindung in TlJ, J_2 und KJ. Rammelsberg[82]) will aus TlJ, Jod und KJ bei Gegenwart von Wasser ein Doppelsalz der Zusammensetzung $2TlJ_3 \cdot 3KJ \cdot 3H_2O$ in regulären, glänzenden, schwarzen Oktaedern erhalten haben.

Cäsium-Thallijodid, $TlJ_3 \cdot CsJ$ erhielt Pratt[207]) aus alkoholischer Lösung von TlJ_3 und CsJ in regulären, hochroten Kristallen, die ihren Glanz an der Luft langsam verlieren und durch Wasser langsam zersetzt werden.

Rubidum-Thallijodid, $TlJ_3 \cdot RbJ$, ist dem Cs-Salz vollkommen ähnlich.

Kupfer-Thallijodid-Ammoniak, $2TlJ_3 \cdot CuJ_2 \cdot 4NH_3$ kristallisiert nach Jörgensen[91]) beim Zusatz einer schwach mit NH_3 übersättigten Lösung von TlJ in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure zu einer ziemlich verdünnten, schwach erwärmten Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak in glänzenden, braunroten Nadeln aus. Es löst sich in Alkohol mit grüngelber Farbe und wird bei 120^0 in TlJ, J_2 und CuJ_2 zersetzt.

Komplexe der Thallihalogenide mit organischen Basen. Mit organischen Basen bilden die Thallihalogenide zahlreiche, meist schwer lösliche, gut kristallisierte Komplexe, die von R. J. Meyer[221, 237]) und von Renz[236, 248]) dargestellt worden sind. So wurden Doppelchloride mit Pyridin, Chinolin, Piperidin, Anilin, Äthylamin und Diäthylamin, β-Naphtylamin, Camphylamin und mit Alkaloiden erhalten, ebenso Doppelbromide und Doppeljodide. In einigen Fällen wirkt $TlCl_3$ auf organische Basen oxydierend ein und liefert komplizierte Farbstoffe, so bei der Einwirkung auf Anilin und Dimethylamin.

Thallihydroxyd. Ein Thalliorthohydrat, $Tl(OH)_3$, beschrieb Carnegie[168]); es soll durch längeres Schmelzen von Tl_2O_3 mit Ätzkali nach dem Auslaugen mit Wasser kristallinisch zurückbleiben und bei 340^0 noch kein Wasser abgeben. Da das Hydrat $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ schon bei 100^0 völlig entwässert wird, so dürfte die Angabe von Carnegie irrtümlich sein. Nach Marshall[229]) haben auch die braunen Niederschläge, die bei der hydrolytischen Spaltung der Thallisalze ausfallen, die Zusammensetzung $Tl(OH)_3$. Das Hydrat $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ bildet sich bei der Fällung der Thallisalze mit Ammoniak als rotbrauner, voluminöser Niederschlag, etwa von der Farbe des Ferrihydroxyds. Das Hydrat bildet sich auch nach Schönbein[33]) bei der Einwirkung von Ozon auf Thallium oder auf eine Lösung von Thallohydroxyd, ferner nach Willm und Strecker[53]) durch Chlorierung einer alkalischen Lösung von Thallochlorid. Die anodische Oxydation neutraler oder alkalischer Lösungen von Thallosalzen führt ebenfalls zur Bildung von $Tl_2O_3 \cdot H_2O$.[21, 75, 333]) Nach M. Bose[272]) findet die Ausscheidung von Hydroxyd bei der Elektro-

lyse in Nitratlösung bei 1,81, in Sulfatlösungen bei 2,27 Volt infolge hydrolytischer Zersetzung des gebildeten Thallisalzes statt. Über die Entwässerung lauten die älteren Angaben verschieden.[1, 2, 41, 53, 56]) Übereinstimmung herrscht darin, daß das Hydroxyd bei 110—120° völlig dehydratisiert ist. Bei dieser Temperatur findet jedoch schon eine geringe Reduktion des gebildeten Tl_2O_3 statt. Der hierdurch bedingte Gewichtsverlust kann aber durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft kompensiert werden. R. J. Meyer[221]) stellte fest, daß das gefällte Thallihydroxyd sich bereits beim Kochen in der Fällungsflüssigkeit vollständig dehydratisiert, sich also wie Kupferhydroxyd verhält. Trocknet man bei 70°, so findet nur eine sehr geringe Reduktion statt. Frisch gefälltes Hydroxyd ist in der Kälte in Säuren leicht löslich, getrocknetes erleidet bei der Lösung partielle Reduktion. Für das frisch hydrolytisch abgeschiedene Hydroxyd ergibt die Hydrolysenkonstante (s. S. 415, 416) das Löslichkeitsprodukt $(Tl^{\cdots}) \cdot (OH')^3 = 10^{-53}$ und die molare Löslichkeit $= 10^{-13,6}$ (Abegg und Spencer[273])).

Thallioxyd, Tl_2O_3. Schmelzendes Thallium vereinigt sich mit Sauerstoff unter Feuererscheinung zu Tl_2O_3. Man erhält dasselbe ferner durch Entwässerung des Hydroxyds (s. Thallihydroxyd). Bei der Elektrolyse von Thallosalzen in neutraler wässriger Lösung zwischen Platinelektroden fand M. Bose[272]) in Nitratlösung zwei anodische Zersetzungspunkte bei 1,08 und bei 1,428 Volt, in Sulfatlösung wurde nur der letztere beobachtet; der niedrigere Punkt entspricht vielleicht einem intermediären Oxyd. Wie Heiberg[256]) zeigte, kann man Tl_2O_3 aus Thallolösungen quantitativ auf der Anode niederschlagen. (Vgl. die Kapitel über die Oxydation der Thallolösungen sowie das über Erkennung und Bestimmung des Thalliums.) Im kristallisierten Zustande gewinnt man es nach Lepierre und Lachaud[179]) durch Zersetzung des Nitrats oder Chromats mit der fünf- bis sechsfachen Menge Ätzkali bei Rotglut, einfacher noch nach Thomas[264]) durch Erhitzen des Nitrats. Tl_2O_3 ist in amorpher Form ein dunkelbraunes bis schwarzes Pulver, kristallisiert bildet es schwarze, hexagonale Blättchen, deren spez. Gew. bei 0° Lepierre und Lachaud zu 5,56 angeben, während Thomas 9,95—9,99 fand. Rabe[280b]) erhielt durch Oxydation alkalischer $Tl^{\cdot}$-Lösungen mit H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur braunes, fein kristallinisches, fast wasserfreies Tl_2O_3 in nahezu quantitativer Ausbeute, während sich bei erhöhter Temperatur ein schwarzes Oxyd bildete, das sich jedoch von dem braunen hinsichtlich Zusammensetzung und Wassergehalt nicht merklich unterschied. Spez. Gew. des braunen Tl_2O_3 bei 21°: 9,65, des schwarzen bei 22°: 10,19. Darnach ist vielleicht für das letztere ein höheres Molekulargewicht anzunehmen. Schmelzpunkt nach Carnelley und O'Shea[141]) 759°.*) Die Zersetzung in Tl_2O und Sauerstoff erfolgt vollständig bei Rotglut, beginnt aber schon unter 100°. (Siehe bei Thallihydroxyd.) Wasserstoff reduziert in der Glühhitze zu Tl_2O und Tl[41]), Magnesium nach Winkler zu Tl_2O.[173]) Von Chlorwasserstoffsäure wird Tl_2O_3 in der Wärme unter Cl-Entwicklung reduziert, Schwefelsäure löst es in der Kälte kaum; in der Wärme wird es unter Sauerstoffentwicklung reduziert. Mit Schwefel oder Antimonpentasulfid gemengt, explodiert es nach Böttger durch Reibung.[80])

Thalliperoxyd. Ein Peroxyd des Thalliums ist nicht bekannt. Die Violettfärbung, die beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Tl_2O_3

*) Dieser Punkt ist zweifellos nicht der Schmelzpunkt von Tl_2O_3, sondern wahrscheinlich der von Tl_2O.

in Kalilauge zuweilen auftritt, rührt nicht, wie Carstanjen[69]) und Piccini[154]) meinten, von der Bildung einer „Thalliumsäure“ her, sondern sie erklärt sich durch Beimengung von Mangan.[182])

Wyrouboff beobachtete bei lange andauernder Einwirkung von Wasser auf metallisches Thallium die Bildung eines kristallisierten Oxyds $2Tl_2O_3 \cdot 8Tl_2O$.

Thallisulfide. a) Tl_2S_3. Bei der Fällung von Thallisalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entsteht ein Gemisch von Tl_2S und Schwefel. Nach Carstanjen[64]) schmilzt man Thallium mit überschüssigem Schwefel zusammen und verdampft den Überschuß bei Luftabschluß. Man erhält so eine amorphe, weiche schwarze Masse, die sich in warmer Schwefelsäure ohne Schwefelabscheidung löst.

b) Tl_2S_5. Durch Behandeln von Thallochlorid mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumpolysulfid erhielten K. A. Hofmann und Höchtlen[334]) kleine, glänzende, schwarze Prismen der Zusammensetzung Tl_2S_5.

c) Thallo-Thallisulfide. Diese Komplexe bilden sich durch Fällung der gemischten Lösungen von Thalli- und Thallosalzen mit Schwefelammonium, auch durch Zusammenschmelzen von Thallium mit 1 bis 3 Atomen Schwefel oder auch durch Zusammenschmelzen von Thalli- und Thallosulfid. Carstanjen[65]) erhielt so die Verbindungen $Tl_2S_3 \cdot Tl_2S$ und $3Tl_2S_3 \cdot 5Tl_2S$; aus der Schmelze erstarren sie in langen schwarzen Nadeln. Auf analoge Weise erhält man ein Thalli-Thalloselenid. Außerdem beschreibt Schneider[105]) eine Verbindung $2Tl_2S_3 \cdot Tl_2S$, die durch Schmelzen von Tl_2SO_4 mit Soda und Schwefel erhalten wurde.

Kaliumthallisulfid, $Tl_2S_3 \cdot K_2S$ wird nach Schneider und Preiß[84]) sowie nach Schneider[105]) beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Tl_2SO_4 mit 6 Teilen K_2CO_3 und 6 Teilen Schwefel in Form eines dunkelroten Kristallpulvers erhalten. Spezifisches Gewicht 4,263. Während die Einwirkung von Wasserstoff in der Hitze nach Schneider[105, 172]) nur zu Tl_2S führt, konnten Krüß und Solereder[151]) eine fast vollständige Reduktion zu metallischem Thallium konstatieren.

Thallisulfate. Charakteristisch für die Thallisulfate ist ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegen Wasser; sie werden schon beim Verweilen an feuchter Luft in kürzester Zeit unter Abscheidung von braunem Hydroxyd zersetzt; man kann sie daher nur aus schwefelsaurer Lösung gewinnen.

a) $Tl_2(SO_4)_3$. Beim Abdampfen einer Lösung von Thallihydroxyd in verdünnter Schwefelsäure will Strecker[53]) das neutrale Sulfat $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ in dünnen farblosen Blättchen erhalten haben. Marshall[229, 250]) und R. J. Meyer und Goldschmidt[254]) konnten jedoch auf diese Weise kein neutrales Salz gewinnen. Dasselbe wurde bisher in wasserfreiem Zustande nur durch Erhitzen der Hydrosulfate auf 220° dargestellt.

b) Basische Sulfate. Aus einer heiß bereiteten Lösung des Oxydhydrats in „mäßig konzentrierter“ Schwefelsäure kristallisierten nach Willm[44]) die beiden basischen Sulfate $Tl(OH)(SO_4) \cdot 2H_2O$ und $Tl(OH)(SO_4) \cdot H_2O$, ersteres in feinen Nadeln, letzteres amorph. Dasselbe Resultat erhielt Marshall.

c) Hydrosulfate, Thallischwefelsäure, $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, kristallisiert aus einer schwach schwefelsauren Lösung von Tl_2O_3 nach R. J. Meyer und Goldschmidt[254]) als Hauptprodukt.

Aus diesen Angaben erhellt, daß die Gleichgewichtsverhältnisse in Thallisulfatlösungen noch ungenügend studiert sind. Offenbar hängt es von der Temperatur- und den Konzentrationsverhältnissen ab, ob vorzugsweise ein

Produkt der hydrolytischen Spaltung (basisches Sulfat) entsteht oder ob die Tendenz zur Komplexbildung (Thallischwefelsäure) überwiegt:

$$Tl(OH)(SO_4) + H_2SO_4 \rightleftarrows HTl(SO_4)_2 + H_2O.$$

Thallo-Thallisulfate. Willm erhielt zuerst aus der Lösung von Tl_2O_3 in Schwefelsäure als Nebenprodukt ein partiell reduziertes Sulfat der angeblichen Zusammensetzung $3Tl_2O_3 \cdot 2Tl_2O \cdot 12SO_3 \cdot 25H_2O$. Kontrolliert man aber die Berechnung der Formel nach den von Willm angegebenen Analysenresultaten, so ergibt sich, daß sich mit ihnen viel besser die Formel $3Tl_2O_3 \cdot 2Tl_2O \cdot 11SO_3 \cdot 22H_2O = 3Tl_2(SO_4)_3 \cdot 2Tl_2SO_4 \cdot 22H_2O$ deckt, oder:

$Tl_{10}(SO_4)_{11} \cdot 22H_2O$. Ber. Tl 58,42, SO_4 30,24, H_2O 11,34.
Gef. von Willm Tl 58,34, SO_4 30,07, H_2O 11,59.

Den Weg der direkten synthetischen Darstellung durch Mischen der Lösungen von Thalli- und Thallosulfat beschritt Lepsius[182]; er erhielt die Verbindung $Tl_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4$ in regulären Kristallen und bezeichnet sie deshalb als „wasserfreien Thalliumalaun". Auch R. J. Meyer und Goldschmidt gewannen Kristalle der bezeichneten Zusammensetzung durch Mischen molekularer Mengen des Oxyd- und des Oxydulsulfats, konnten aber ebensowenig wie Marshall reguläre Formen beobachten. Die Verbindung schließt sich offenbar den Alkalidoppelsulfaten $R^I_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_3$ an und leitet sich wie jene von der Thallischwefelsäure $HTl(SO_4)_2$ ab, deren Thallosalz sie darstellt. Thallisulfat vermag aber noch in zahlreichen anderen Verhältnissen mit Thallosulfat zusammen zu kristallisieren. So erhielt Marshall durch elektrolytische Oxydation von Tl_2SO_4 die Verbindung $5Tl_2SO_4 \cdot 3Tl_2(SO_4)_3$ und aus dieser durch Einwirkung von Salpetersäure $2Tl_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_3$.

Ein Thallo-Thallibromosulfat erhielten R. J. Meyer und Goldschmidt durch Eindampfen einer mit Brom oxydierten Lösung von Tl_2SO_4 in feinen gelben Nadeln der Zusammensetzung $Tl^{\cdot} - SO_4 - Tl^{\cdots} = Br_2$.

Thalli-Alkalisulfate. Kalium-Thallisulfate. Durch Zusatz von Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat zu einer Thallisulfatlösung in Schwefelsäure erhielten Strecker[53] und Marshall[229, 250] das basische Doppelsulfat $Tl(OH)SO_4 \cdot K_2SO_4$; hieraus entsteht nach Marshall durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder nach R. J. Meyer und Goldschmidt auch beim Auskochen mit Schwefelsäure das neutrale Salz $Tl(SO_4)_2K \cdot 4H_2O$, welches nach Marshall wiederum durch gemäßigte Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in das basische Salz umgewandelt werden kann:

$$2KTl(SO_4)_2 + H_2O \rightleftarrows K_2TlOH(SO_4)_2 + HTl(SO_4)_2.$$

Ammonium-Thallisulfate. Durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Thallisulfatlösung erhielt Marshall die Doppelsalze $NH_4Tl(SO_4)_2$ und $NH_4Tl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniumsulfat kristallisierte $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$.

Rubidium-Thallisulfate. Marshall erhielt, entsprechend wie die Ammoniumsalze, die beiden Rubidiumsalze $RbTl(SO_4)_2$ und $RbTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Cäsium-Thallisulfate. Beim Mischen von Thallisulfat- und Cäsiumsulfatlösung erhielt Locke[243] die beiden schwer löslichen kristallisierten Doppelsulfate $CsTl(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ und $CsTl(SO_4)_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$.

Natrium-Thallisulfat, $NaTl(SO_4)_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$ und Thalli-Lithiumsulfat, $LiTl(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ haben R. J. Meyer und Goldschmidt[254] dargestellt.

Tl^{III} bildet also unter den bisher eingehaltenen Bedingungen keine Doppelsulfate vom Typus der Alaune, weicht demnach in dieser Beziehung

von seinen Homologen im periodischen System, dem Aluminium, Gallium und Indium ab. Die Tendenz zur Alaunbildung nimmt in dieser Nebengruppe mit wachsendem Atomgewicht ab. Die Verwandtschaft zwischen dem ersten und dem letzten Gliede, dem Aluminium und dem Thallium kommt aber nach Piccini und Fortini[247]) in der interessanten Tatsache zum Ausdruck, daß eine übersättigte Lösung von Aluminium-Ammoniumalaun, wenn sie mit dem Thallidoppelsulfat $NH_4Tl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ geimpft wird, eine Kristallisation des unter normalen Bedingungen unbekannten Salzes $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ gibt. Vgl. auch den Abschnitt: „Stellung des Thalliums im periodischen System.“

Kalium-Thalliseleniat, $KTl(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$, verhält sich nach Fortini[260]) analog dem entsprechenden Sulfat.

Thallinitrate. Durch Auflösen von Tl_2O_3 in konzentrierter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung erhält man farblose, glänzende zerfließliche Kristalle, welche sich durch die geringste Menge Wasser bräunen; sie haben nach Willm[44]) die Zusammensetzung $Tl(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, nach Strecker[53]) und nach R. J. Meyer[221]) enthalten sie jedoch nur 3 Mol Wasser. Die salpetersaure Lösung wirkt stark oxydierend; so wird Merkuronitrat schon in der Kälte zu Merkurinitrat oxydiert; im Einklang hiermit stehen die Messungen von Abegg und Spencer[273]), nach denen das Potential einer Thalli-Thallonitratlösung höher liegt als die Potentiale der Lösungen mit anderen Anionen. Vgl. darüber im allgemeinen Teile S. 417.

Thallinitratlösungen vermögen nach R. J. Meyer[249]) erhebliche Mengen Silberchlorid aufzulösen, da Chlorion zur Thallikomplexbildung verbraucht wird.

Kalium-Thallinitrat, $K_2Tl(NO_3)_5 \cdot H_2O$, wurde von R. J. Meyer[221]) aus der gemischten Lösung der Komponenten in konzentrierter Salpetersäure in großen Kristallen erhalten.

Thallo-Thallinitrat, $Tl(NO_3)_3 \cdot 2TlNO_3$. Wells und Beardsley[233]) erhielten diesen Komplex durch Lösen von Thallonitrat in rauchender Salpetersäure und Erhitzen in durchsichtigen, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 150°.

Thalliphosphate. Versetzt man eine sirupöse Lösung von Thallinitrat mit Phosphorsäure und dann mit Wasser, so entsteht nach Willm[44]) eine in Wasser unlösliche Gallerte, die beim Trocknen kristallinisch wird und dann der Zusammensetzung $TlPO_4 \cdot 2H_2O$ entspricht. Dieses Phosphat ist gegen Wasser sehr beständig; beim Kochen scheidet sich ein basisches Salz aus. Strecker[53]) erhielt durch Fällung von Thallisalzlösungen mit Natriumphosphat weiße Niederschläge $2Tl_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ und $4Tl_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 13H_2O$, die in Ammoniak löslich sind.

Thalliarseniat, $TlAsO_4 \cdot 2H_2O$. Aus der Lösung von Thallinitrat fällt Arsensäure nach Willm[44]) einen gelben Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser nicht verändert wird.

Thalliformiat, $Tl(CO_2H)_3$, erhielten Rabe und Steinmetz[262]) beim Eindunsten einer mit Thallioxyd gesättigten Ameisensäurelösung in Kristallen.

Thalliacetat. Ein Thalliacetat $Tl(H_3C_2O_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ erhielt Willm[44]) aus Tl_2O_3 und konzentrierter Essigsäure. Ganz rein und zwar wasserfrei gewinnt man es nach R. J. Meyer[221]) nur durch Lösen des Oxyds in Eisessig bei Siedehitze. Beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus, die durch die geringste Spur Feuchtigkeit zersetzt werden. Mit Ammoniumacetat bildet es ein Doppelsalz $(NH_4)Tl(C_2H_3O_2)_4$, welches in glänzenden Prismen kristallisiert, die an feuchter Luft nicht zersetzt werden.

Thallioxalate.[253, 254, 262, 273, 277, 278] Oxalsäure fällt aus den sauren Lösungen der Thallisalze schwer lösliche Oxalate aus. Geradeso wie beim Thallisulfat besteht auch hier eine ausgesprochene Neigung zur Bildung saurer Oxalate, d. h. zur Bildung stärkerer Komplexe und zwar ist unter diesen der Typus $Tl(C_2O_4)H$ der am meisten begünstigte und beständigste.*) Tatsächlich sind die Thallioxalate dieses Typus unter allen Thalliverbindungen — abgesehen von den Thalliumalkylen — am widerstandsfähigsten gegen Hydroxylionen (Wasser, Ammoniak). Gemeinsam ist allen Thallioxalaten die leichte Löslichkeit in Kaliumchlorid- und Kaliumnitritlösung.

Das neutrale Oxalat, $Tl_2(C_2O_4)_3$, ist schwer zu erhalten; es entsteht nach Rabe und Steinmetz nur durch Fällen einer mit Ameisensäure versetzten alkoholischen Lösung des Formiats mit alkoholischer Oxalsäure als amorpher, sehr unbeständiger Niederschlag, der stets etwas Thallosalz enthält.

Typus $Tl(C_2O_4)_2R$. Thallioxalsäure, $HTl(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ bildet sich nach Rabe und Steinmetz, wenn man Thallihydroxyd in Wasser verrührt und Oxalsäurelösung von 25° einträgt, nach R. J. Meyer und Goldschmidt durch Fällung der Lösung von feuchtem Tl_2O_3 in Eisessig mit Oxalsäure. Sie bildet ein kristallinisches Pulver, das gegen kaltes Wasser sehr beständig ist und auch durch konzentriertes Ammoniak in der Kälte nur oberflächlich zersetzt wird. Dieselbe Verbindung fällt auch aus ganz schwach sauren Thallisalzlösungen auf Zusatz von Oxalsäure.

Kalium-Thallioxalat, $Tl(C_2O_4)_2K \cdot 3H_2O$ scheidet sich aus einer mit Thallioxalsäure gesättigten Kaliumchloridlösung als weißes Pulver ab und wird auch durch Fällen von sauren Thallisalzlösungen mit Kaliumoxalat erhalten.

Ammonium-Thallioxalat, $Tl(C_2O_4)_2NH_4 \cdot H_2O$, erhielt Strecker durch Fällung einer sauren Thallisulfatlösung mit Ammoniumoxalat[53]), Rabe und Steinmetz gewannen es durch Einwirkung von Ammoniumbioxalat auf Tl_2O_3 in der Kälte.

Typus $Tl_2(C_2O_4)_5R_4$. Nimmt man die Fällung mit Oxalsäure in stark salpeter- oder schwefelsaurer Lösung vor, so fällt ein amorpher Niederschlag $Tl_2(C_2O_4)_5H_4$ aus. Dieser Typus bildet keine Salze.

Typus $Tl(C_2O_4)_3R_3$. Durch Lösen von $Tl(C_2O_4)_2H$ in einer wässrigen Lösung von Oxalsäure und Pyridin bei 0° und Zusatz einer alkoholischen Pyridinlösung erhält man glänzende Schuppen der Verbindung $Tl(C_2O_4)_3(PyH)_3$; wird diese bei 0° mit ätherischer NH_3-Lösung behandelt, so entsteht das Ammoniumsalz $Tl(C_2O_4)_3(NH_4)_3$.[253])

Additionsprodukte mit Ammoniak und Pyridin. Behandelt man Thallioxalsäure, $Tl(C_2O_4)_2H$, bei 0° unter absolutem Alkohol mit NH_3-Gas, so bildet sich die kristallinische Verbindung $Tl(C_2O_4)_2NH_4 \cdot 2NH_3$, mit Pyridin bei —18° entsteht $Tl(C_2O_4)_2PyH \cdot 2Py$.[253])

Kalium-Thallinitritooxalat, $Tl(C_2O_4)_2(NO_2)_2K_3 \cdot H_2O$. Löst man Thallioxalsäure in konzentrierter Kaliumnitritlösung, so scheidet sich die Verbindung in gelben Kristallen aus; sie ist in Wasser leicht löslich, die Lösung scheidet aber nach einiger Zeit infolge hydrolytischer Spaltung das reine Oxalat ab.

Thallo-Thallioxalate. Thallioxyd verwandelt sich beim Erwärmen

*) Aus der Verschiebun[illegible] er elektromotorischen Kraft eines Thallo-Thalli-Gemisches durch den Zusatz v[illegible] Oxalat berechnet sich nach Abegg und Spencer, daß die Beständigkeitskonstante des bestehenden Thalli-Oxalatkomplexes $3{,}3 \cdot 10^5$ mal so groß ist als die des Thallokomplexes.

mit wässriger Oxalsäure unter Kohlensäureentwicklung in ein schweres weißes Pulver, ein partiell reduziertes Thallioxalat[44]), das bei fortgesetzter Einwirkung der Oxalsäure vollständig reduziert wird.[254, 278]) In der Reihe dieser Reduktionsprodukte scheint die Verbindung $Tl^{\cdots}(C_2O_4)_2Tl^{\cdot} \cdot 3H_2O$, also das Thallosalz der Thallioxalsäure besonders beständig zu sein.[253, 254]) Über Schwefelsäure verliert sie das Wasser und nimmt im wasserfreien Zustande bei -10^0 unter absolutem Alkohol 2 Mol NH_3 auf.[253])

Thallialkylverbindungen. Als Glied einer unpaaren Reihe des periodischen Systems vermag das Thallium, ebenso wie das Aluminium, metallorganische Verbindungen zu bilden. Dieselben wurden zuerst von Hansen[83]), von Hartwig[99, 108]) und von Carius und Fronmüller[100]), neuerdings von R. J. Meyer und Bertheim[263]) und von Shukoff[280]) studiert. Bemerkenswert ist, daß das Thallium nicht drei Alkyle zu binden vermag; Verbindungen des Typus $Tl^{\cdots}R_3$ existieren nicht; man kennt vielmehr nur Dialkylverbindungen des Typus $(TlR_2)X$, wo X Hydroxyl oder ein Säurerest ist. Diese Thalliumdialkyle sind als binäre Salze anzusehen, in denen der Komplex $(TlR_2)^{\cdot}$ das Kation bildet. Sie sind gegen Wasser und Alkali außerordentlich widerstandsfähig. Man kann sie mit Kalilauge oder Ammoniak beliebig lange kochen, ohne daß Zersetzung eintritt. In bezug auf das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse zeigen die 3 Halogenverbindungen $(Tl(C_2H_5)_2Cl$, $Tl(C_2H_5)_2Br$ und $Tl(C_2H_5)_2J$ eine vollständige Analogie mit den Thallohalogeniden TlCl, TlBr, TlJ. $Tl(C_2H_5)_2OH$ ist eine starke Base, die lebhaft Kohlensäure anzieht und sich überhaupt wie TlOH verhält. Auch nach der Leitfähigkeit erweist sich $Tl(C_2H_5)_2Cl$ als ein starker Elektrolyt, der allerdings bei hohen Verdünnungen erheblich hydrolysiert ist. Shukoff fand bei 25^0:

v	20	40	80	160	320	640	1280	2560
Λ	84	93,5	100,4	105,9	111,9	120,3	131,3	149

Bei der Elektrolyse einer Lösung von $Tl(C_2H_5)_2Cl$ zwischen Platinelektroden scheidet sich an der Kathode metallisches Tl ab. Die $Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer 0,0161 n-$Tl(C_2H_5)_2Cl$-Lösung wurde von Shukoff mittelst Potentialmessungen zu etwa $10^{-8,6}$ bestimmt, d. h. das Kation $(TlR_2)^{\cdot}$ dissoziiert etwa zu $^1/_{300}$ seiner Konzentration $Tl^{\cdot}$-Ionen ab.

Die Darstellung der Thalliumalkyle, welche früher durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von $TlCl_3$ erfolgte (Hansen, Hartwig), ist von R. J. Meyer und Bertheim durch Anwendung der Grignardschen Reaktion vereinfacht worden. Man läßt eine ätherische, mit Kupfersulfat getrocknete Lösung von $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ auf die ätherische Lösung der Magnesiumalkylhaloide einwirken:

$$TlCl_3 + 2\,MgAlk \cdot Cl = (TlAlk_2)Cl + 2\,MgCl_2,$$

gießt das Reaktionsprodukt in verdünnte Salzsäure und kristallisiert die ausgeschiedene Alkylverbindung aus konzentriertem Ammoniak um. Die Überführung der Halogenide ineinander kann gemäß der vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark abnehmenden Löslichkeit durch doppelte Umsetzung mit Kaliumbromid oder -Jodid geschehen. Andererseits lassen sich auch sämtliche Salze aus den Carbonaten oder den freien Basen erhalten. Letztere werden am besten aus den Jodiden durch Kochen mit Silberoxyd bei Luftabschluß*) dargestellt. Ein bequemer Weg, speziell zur Darstellung der

*) Um die Aufnahme von Kohlensäure zu verhindern.

reinen Chloride, führt über die Sulfhydrate, welche durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die ammoniakalische Lösung der Halogenverbindungen direkt gefällt werden.

Es sind folgende Verbindungen bekannt:

a) $Tl(CH_3)_2Cl$; $Tl(CH_3)_2Br$; $Tl(CH_3)_2J$; $Tl(CH_3)_2SH$.

b) $Tl(C_2H_5)_2Cl$; $Tl(C_2H_5)_2Br$; $Tl(C_2H_5)_2J$; $Tl(C_2H_5)_2SH$; $Tl(C_2H_5)_2OH$; $[Tl(C_2H_5)_2]_2CO_3$; $Tl(C_2H_5)_2 \cdot HCO_3$; $[Tl(C_2H_5)_2]_2SO_4$; $Tl(C_2H_5)_2NO_3$.

c) $Tl(C_3H_7)_2Cl$; $Tl(C_3H_7)_2OH$.

d) $Tl_3(C_6H_5)_2Br$.

Die Salze sind in Wasser sämtlich schwer löslich.

Literatur.

1861.

1) Crookes, Ch. N. **3**, 193, 303; Phil. Mag. [4] **21**, 301; J.-B. 1861, 44, 130.

1862.

2) Lamy, Ann. chim. phys. [3] **67**, 385, 418; J.-B. 1862, 176.
2a) Lamy, De l'existence d'un nouveau métal, le Thallium. Lille 1862.
3) Crookes, Proc. Roy. Soc. **12**, 150; Ch. N. **6**, 1; J.-B. 1862, 176.
4) Regnault, C. r. **55**, 887; Ann. chim. phys. [3] **67**, 427; Lieb. Ann. **126**, 82; J.-B. 1862, 187.
5) de la Provostaye, C. r. **55**, 610; J.-B. 1862, 187.
6) Kuhlmann, C. r. **55**, 607; Ann. chim. phys. [3] **68**, 341; J.-B. 1862, 187.

1863.

7) Miller, R. Soc. Proc. **12**, 407; Phil. Mag. [4] **26**, 228; Chem. News **7**, 146; J.-B. 1863, 112.
8) Böttger, Lieb. Ann. **128**, 240, 368; J.-B. 1863, 185.
9) Kuhlmann, C. r. **56**, 171; Ann. chim. phys. [3] **67**, 428; J.-B. 1863, 246.
10) Lamy, C. r. **57**, 442; J.-B. 1863, 255.
11) Roepper, Am. J. Sc. [2] **35**, 420; J.-B. 1863, 246.
12) Herapath, Trans. Pharm. J. **4**, 302; J.-B. 1863, 236, 243, 687.
13) de la Rive, C. r. **56**, 588; Bull. Soc. chim. **6**, 270; J.-B. 1863, 249.
14) Matthießen und Vogt, Pogg. Ann. **118**, 431; J.-B. 1863, 249.
15) Gassiot, Proc. R. Soc. **12**, 536; Phil. Mag. [4] **27**, 143; J.-B. 1863, 112.
16) Crookes, Ch. N. **8**, 159; J.-B. 1863, 246, 248.
17) Crookes, Phil. Mag. [4] **26**, 55; J. prakt. Chem. **90**, 19.
18) Crookes und Church, Ch. N. **8**, 1; J.-B. 1863, 250.
19) Willm, Bull. soc. chim. **5**, 354; J.-B. 1863, 251.
20) Crookes, Ch. N. **8**, 195, 219, 231, 243, 255, 279; J.-B. 1863, 252, 253, 255.
21) Böttger, Lieb. Ann. **127**, 175; J.-B. 1863, 245.
22) Paulet, C. r. **57**, 494; J.-B. 1863, 255.
23) Grandeau, Instit. 1863, 333; J.-B. 1863, 256.
24) Böttger, Lieb. Ann. **128**, 248; J.-B. 1863, 248.
25) Schrötter, Wien. Akad. Ber. [2] **48**, 734; J. prakt. Chem. **91**, 45; J.-B. 1863, 245.
26) v. Lang, Phil. Mag. [4] **25**, 248; Lieb. Ann. **128**, 76; J.-B. 1863, 254.
27) Werther, J. prakt. Chem. **89**, 189.

1864.

28) Werther, Zeitschr. anal. Chem. **3**, 1; J. pr. Chem. **93**, 393; J.-B. 1864, 712.
29) Lamy, Ann. chim. phys. [4] **3**, 373; J.-B. 1864, 463.
30) Crookes, Ch. N. **9**, 1; J.-B. 1864, 254.
31) Crookes, Ch. N. **9**, 37; J.-B. 1864, 256.
32) Erdmann, J. prakt. Chem. **91**, 317; J.-B. 1864, 250.
33) Schönbein, J. prakt. Chem. **93**, 35; J.-B. 1864, 170.
34) Schrötter, Wien. Akad. Ber. [2] **50**, 268; J. prakt. Chem. **98**, 275; J.-B. 1864, 186.
35) Nicklès, C. r. **58**, 132; Bull. Soc. chim. [2] **1**, 454; J.-B. 1864, 246.

36) Oettinger, Zeitschr. Chem. 1864, 440; J.-B. 1864, 253.
37) Bischoff, Lieb. Ann. **129**, 375; J.-B. 1864, 245.
38) Kuhlmann, C. r. **58**, 1037; Bull. Soc. chim. [2] **3**, 57; J.-B. 1864, 253.
39) Crookes, Ch. N. **9**, 54; J.-B. 1864, 246.
40) Kuhlmann, Bull. soc. chim. [2] **1**, 330; J.-B. 1864, 254.
41) Werther, J. prakt. Chem. **91**, 385; **92**, 128, 351; J.-B. 1864, 246.
42) Willm, Bull. soc. chim. [2] **2**, 89; J.-B. 1864, 250.
43) Nicklès, C. r. **58**, 537; Bull. soc. chim. [2] **1**, 467; J.-B. 1864, 252.
Ferner: 330.

1865.

44) Willm, Ann. chim. phys. [4] **5**, 5; J.-B. 1865, 242.
45) Streng, Dingl. pol. J. **177**, 329; J.-B. 1865, 242.
46) Bunsen, Lieb. Ann. **133**, 108; J.-B. 1865, 242.
47) Reid, Ch. N. **12**, 242; J.-B. 1865, 243.
48) Buchner, Wien. Akad. Ber. [2] **52**, 644; J.-B. 1865, 244.
49) Miller, Proc. Roy. Soc. **14**, 555; J.-B. 1865, 244.
50) Lamy, C. r. **60**, 741; Ann. chim. phys. [4] **5**, 410; J.-B. 1865, 246.
51) Hebberling, Lieb. Ann. **134**, 11; J.-B. 1865, 249.
52) Lamy, Ann. chim. phys. [4] **5**, 421.
53) Strecker, Lieb. Ann. **135**, 207; J.-B. 1865, 252.
Ferner: 286.

1866.

54) Nicklès, J. Pharm. [4] **4**, 127; J.-B. 1866, 238.
55) Roscoe, Chem. Soc. J. [2] **4**, 127; J.-B. 1866, 238.
56) Birnbaum, Lieb. Ann. **138**, 133; J.-B. 1866, 239.
57) Lamy, Bull. Soc. chim. [2] **5**, 164; J.-B. 1866, 865.
58) Böttger, J.-B. phys. Ver. Frankfurt a. M. 1865—66, 56; J.-B. 1866, 860.
59) Streit, J. prakt. Chem. **100**, 191; J.-B. 1867, 279.
60) Hermes, J. prakt. Chem. **97**, 465.

1867.

61) Crookes, Ch. N. **15**, 204; J.-B. 1867, 250.
62) Wöhler, Lieb. Ann. **142**, 263; J.-B. 1867, 274.
63) Regnault, C. r. **64**, 611; Bull. Soc. chim. [2] **8**, 179; J.-B. 1867, 275.
64) Otto, J. prakt. Chem. **102**, 185; J.-B. 1867, 275.
65) Carstanjen, J. prakt. Chem. **102**, 65, 129; J.-B. 1867, 275.
66) Wöhler, Lieb. Ann. **144**, 250; J.-B. 1867, 281.
67) Boussingault, C. r. **64**, 1156.
68) Nordenskjöld, Sv. Vet. Akad. Handl. 1866, No. 10; J.-B. 1867, 977.
69) Carstanjen, J. prakt. Chem. **101**, 55; J.-B. 1867, 282.
70) Lamy, Wien. Akad. Anz. 1867, 137; J. prakt. Chem. **101**, 61; J.-B. 1867, 921.
71) Mellor, Ch. N. **15**, 245; J.-B. 1867, 896.

1868.

72) Wöhler, Lieb. Ann. **146**, 263, 375; J.-B. 1868, 193.
73) Gunning, Arch. néerland. **3**, 86; Zeitschr. anal. Chem. **7**, 48; J.-B. 1868, 247.
74) Lamy und Des Cloizeaux, C. r. **66**, 1146; Ann. chim. phys. [4] **17**, 310, 434; J.-B. 1868, 252.
75) Flemming, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **4**, 33; J.-B. 1868, 250.

1869.

76) Fizeau, C. r. **68**, 1125; J.-B. 1869, 86.
77) Sorby, Ch. N. **19**, 309; Ber. **2**, 337; J.-B. 1869, 912.
78) Lamy, Bull. soc. chim. [2] **11**, 210; J.-B. 1869, 194.
79) Ångström, Ann. chim. phys. [4] **18**, 235.

1870.

80) Böttger, Dingl. pol. J. **197**, 379; J.-B. 1870, 355.
81) Rammelsberg, Ber. **3**, 276; J.-B. 1870, 356.
82) Rammelsberg, Ber. **3**, 360; J.-B. 1870, 356.

83) Hansen, Ber. 3, 9; J.-B. 1870, 507.
84) Schneider und Preiß, Pogg. Ann. 138, 604.
Ferner: 305.

1871.

85) Cornu, C. r. 73, 332; J.-B. 1871, 174.
86) Friswell, J. Chem. Soc. 24, 461; Lieb. Ann. 159, 383; J.-B. 1871, 317.
87) Schaffner, Wien. Akad. Ber. [2] 63, 176; J.-B. 1871, 987.
88) v. Kobell, J. prakt. Chem. [2] 3, 176; Münch. Akad. Ber. 1871, 73.
89) Thomsen, Pogg. Ann. 143, 354; 497; J.-B. 1871, 104.

1872.

90) Wöhler, Lieb. Ann. 164, 74; J.-B. 1872, 254.
91) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] 6, 82; J.-B. 1872, 254.
92) Rammelsberg, Pogg. Ann. 146, 592; Ber. 5, 492.

1873.

93) Lecoq de Boisbaudran, C. r. 77, 1152; J.-B. 1873, 152.
94) Carnelley, J. Chem. Soc. 26, 323; J.-B. 1873, 279.
95) Valson, C. r. 76, 224; J.-B. 1873, 135.
96) Stolba, Ber. böhm. Ges. Wiss. 1873, Nov.; J.-B. 1873, 282.
97) Fronmüller, Ber. 6, 1178.

1874.

98) Phipson, C. r. 78, 563; J. Chem. Soc. 27, 662; J.-B. 1874, 996.
99) Hartwig, Ber. 7, 298.
100) Carius und Fronmüller, Ber. 7, 302.
101) Knösel, Ber. 7, 576, 893.
102) Schröder, Ber. 7, 676.
103) Troost und Hautefeuille, Ann. chim. phys. [5] 2, 279; J.-B. 1874, 239.

1875.

104) Thomsen, J. prakt. Chem. 12, 98; J.-B. 1875, 83.
105) Schneider, Pogg. Ann. 151, 437; 153, 588.
106) Lescoeur, Bull. Soc. chim. 24, 516.
107) Hammerbacher, Lieb. Ann. 176, 82.
108) Hartwig, Lieb. Ann. 176, 257.
109) Krause, Dingl. pol. J. 217, 323; J.-B. 1875, 216.
110) Nietzki, Arch. Pharm. [3] 7, 385; J.-B. 1875, 216.

1876.

111) Thorpe, J. Chem. Soc. 29, 859; Ber. 9, 952.
112) Muir, J. Chem. Soc. 29, 857; J.-B. 1876, 258.
113) Chapman, Phil. Mag. [2] 2, 397; J.-B. 1876, 995.
114) Nietzki, Dingl. pol. J. 219, 262; J.-B. 1877, 1069.
Ferner: 297.

1877.

115) Friswell und Greenaway, J. Chem. Soc. 32, 251; J.-B. 1877, 314.
116) Ackworth und Armstrong, J. Chem. Soc. 32, 86.

1878.

117) Roscoe, J. Chem. Soc. 34, 937; Ber. 11, 1196.
118) Fronmüller, Ber. 11, 91; J.-B. 1878, 291.
119) Cossa, Accad. Linc. III, 2; J.-B. 1878, 1225.
120) Clarke, Am. J. Sc. Sill. [3] 6, 201; Ber. 11, 1507.
121) Salter, Ch. N. 37, 96; J.-B. 1878, 291.
122) Schöne, Lieb. Ann. 196, 58; J.-B. 1878, 196.
123) Johnson, J. Chem. Soc. 33, 183.
124) Ciamician, Ber. Wien. Akad. [2] 76, 499.
125) Liveing und Dewar, Proc. Roy. Soc. 27, 132, 350, 494; J.-B. 1878, 182.
Ferner: 297.

1879.

126) Ditte, C. r. **89**, 576.
127) Thomsen, J. prakt. Chem. [2] **19**, 13; J.-B. 1878, 92.
128) Playfair, Ch. N. **39**, 245; J.-B. 1879, 206.
129) Gouy, Ann. chim. phys. [5] **18**, 58.
Ferner: 298.

1880.

130) Thomsen, J. prakt. Chem. **21**, 38, 449.
131) Schucht, Berg- u. Hüttenm. Zeit. **39**, 121; J.-B. 1880, 174.
Ferner: 319, 332.

1881.

132) Fock, Z. Kryst. **6**, 161.

1882.

133) Roß, Berg- u. Hüttenm. Zeit. **40**, 459. [**15**, 2228;
134) Rammelsberg, Sitzungsber. d. k. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1882, 223; Ber.
135) Hartley, J. Chem. Soc. **41**, 84.
Ferner: 324.

1883.

136) Schucht, Z. anal. Chem. **22**, 490; J.-B. 1883, 222, 1512.
137) Schramm, Lieb. Ann. **219**, 374; J.-B. 1883, 11.
138) Donath und Mayrhofer, Ber. **16**, 1588; J.-B. 1883, 26.
139) Becquerel, C. r. **97**, 71; Ann. chim. phys. [5] **30**, 49; J.-B. 1883, 244.
Ferner: 306, 309.

1884.

140) Weber, Ber. **17**, 2502, 2707.
141) Carnelley und O'Shea, J. Chem. Soc. **45**, 409.
142) Tommasi, Bull. soc. chim. [2] **41**, 444; J.-B. 1884, 355.
143) Page, Lieb. Ann. **225**, 201.
144) Becquerel, C. r. **99**, 374; J.-B. 1884, 291.
145) Brix, Lieb. Ann. **225**, 160.
Ferner: 321, 325.

1885.

146) Kulisch, Lieb. Ann. **231**, 348; J.-B. 1885, 431.

1886.

147) Zimmermann, Lieb. Ann. **232**, 273; J.-B. 1886, 436.
148) Werner, Ch. N. **53**, 51.
149) Ostwald, J. prakt. Chem. [2] **33**, 352; J.-B. 1886, 267.
150) Kosman, Chem. Zeitg. **10**, 762.
151) Krüß und Solereder, Ber. **19**, 2736.
Ferner: 320.

1887.

152) Cousins, Ch. N. **56**, 113; J.-B. 1887, 375.
153) Warren, Ch. N. **55**, 241; J.-B. 1887, 2433.
154) Piccini, Gazz. chim. ital. **17**, 450; J.-B. 1887, 545.
Ferner: 313.

1888.

155) Lepsius, Ber. **21**, 556; J.-B. 1888, 455.
156) Carnelley und Walker, J. Chem. Soc. **53**, 59; J.-B. 1888, 459.
157) Neumann, Lieb. Ann. **244**, 329.
158) Neumann, Lieb. Ann. **244**, 349.
159) Schumann, Lieb. Ann. **249**, 340.
160) Klüß, Lieb. Ann. **246**, 220.

1889.

161) Heycock und Neville, J. Chem. Soc. **55**, 671.
162) Ramsay, J. Chem. Soc. **55**, 531.
163) Beilstein und v. Blase, Bull. phys. chim. St. Petersb. **31**, 1; C.-Bl. 1889, 803.
164) Feit, Zeitschr. anal. Chem. **28**, 314; C.-Bl. 1889, 195.
165) H. Biltz und V. Meyer, Ber. **22**, 725.
166) Carnot, C. r. **109**, 177; J.-B. 1889, 2424.

167) Bartlett, J. Chem. Soc. Ind. 8, 896; J.-B. 1889, 341.
168) Carnegie, Ch. N. 60, 113; J.-B. 1889, 521.
Ferner: 295.

1890.

169) Long, Am. J. Sc. Sill. [3] 38, 264.
170) Heycock und Neville, J. Chem. Soc. 57, 379.
171) Wyrouboff, Bull. Min. franç. 13, 536; C.-Bl. 1890, 575.
172) Schneider, J. prakt. Chem. [2] 42, 305.
173) Winkler, Ber. 23, 788.
174) J. Blake, C. r. 111, 57; J. Chem. Soc. 58, 1452.
Ferner: 301, 318.

1891.

175) Rammelsberg, Mitt. Akad. Wiss. Berlin 1891, 369; C.-Bl. 1891, II. 790.
176) Baubigny, C. r. 113, 544; C.-Bl. 1892, I, 239.
177) Sudborough, J. Chem. Soc. 59, 657.
178) Behrens, Zeitschr. anal. Chem. 30, 138. [1891, II, 450.
179) Lepierre und Lachaud, C. r. 113, 196; Bull. soc. chim. [3] 6, 230; C.-Bl.
180) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 8, 513, 532.
181) Long, Zeitschr. anal. Chem. 30, 342; J. Chem. Soc. 60, 1295.
182) Lepsius, C.-Bl. 1891, I, 694.
Ferner: 284.

1892.

183) Sponholz, Zeitschr. anal. Chem. 31, 519; C.-Bl. 1892, II, 994.
184) Seubert und Elten, Zeitschr. anorg. Chem. 2, 434; 4, 68.
185) Rammelsberg, J. prakt. Chem. 45, 156.
186) Heycock und Neville, J. Chem. Soc. 61, 903, 914.
Ferner: 301a, 304, 328.

1893.

187) Joly, C. r. 118, 649; Bull. soc. chim. [3] 11, 670; C.-Bl. 1894, I, 819.
188) Sponholz, Z. anal. Chem. 31, 519.
189) Hodgkinson und French, Ch. N. 66, 223.
190) Glatzel, Z. anorg. Chem. 4, 186.
191) Pribram, Monatsh. Chem. 14, 742.

1893.

192) Kayser, Z. anal. Chem. 32, 573.
193) Retgers, Z. anorg. Chem. 3, 346.
194) Retgers, N. Jahrb. Min. 1893, I, 90; C.-Bl. 1894, II, 442.
195) Wilde, Proc. Roy. Soc. 53, 369; J. Chem. Soc. 64, 525.
196) Noyes and Hapgood, Ch. N. 74, 217.
197) Hartley, J. Chem. Soc. 63, 139.
198) Cochin, C. r. 116, 1055.

1894.

199) Heycock und Neville, J. Chem. Soc. 65, 31.
200) Giorgis, Att. R. Accad. Linc. [5], 3, II, 104; C.-Bl. 1894, II, 773.
201) Penfield und Kreider, Am. Journ. Sc. [3], 48, 141; C.-Bl. 1894, II, 530.
202) Wells und Penfield, Z. anorg. Chem. 6, 312; C.-Bl. 1894, II, 8.
203) Vogel, Z. anorg. Chem. 5, 49, 61.
204) Scharizer, Z. Kryst. 23, 565; C.-Bl. 1894, II, 1034; 1895, II, 71.
205) Toepler, Wiedem. Ann. 53, 343; C.-Bl. 1894, II, 646.
Ferner: 289.

1895.

205a) Pacher, Nuov. Cim. (4) 2, 143, ref. Z. physik. Chem. 19, 509.
206) Curci, Annal. Chim. Farm. 22, 481; C.-Bl. 1895, II, 838, 999; 1896, I, 120.
207) Pratt, Z. anorg. Chem. 9, 19; C.-Bl. 1895, II, 7.
208) Stavenhagen, J. prakt. Chem. [2] 51, 1.
209) Inglestrom, Z. Kryst. 25, 94.
210) Krenner, Math. nat. Ber. Ungarn 12; C.-Bl. 1895, I, 442.
Ferner: 290; 303.

1896.

211) Dennis, Doan u. Gill, J. Am. Chem. Soc. **18**, 970; C.-Bl. 1897, I, 16.
211a) Retgers, Jahrb. Min. 1896, II, 183; C.-Bl. 1897, I, 71.
212) H. Biltz, Ber. Preuß. Akad. **5**, 67.
213) H. Biltz, Z. phys. Chem. **19**, 385.
214) Antipoff, J. russ. phys.-chem. Ges. 1896, I, 384.
214a) Gladstone, Proc. Roy. Soc. **60**, 140.
214b) Pope, Chem. Soc. Journ. 1896, 1530.
Ferner: 282; 333.

1897.

215) Hartley u. Ramage, Proc. Roy. Soc. **173**, 11; C.-Bl. 1897, I, 455.
216) Foerster, Z. anorg. Chem. **15**, 71.
217) Wells u. Foote, Am. J. Sc. Sill. [4], **3**, 466; C.-Bl. 1897, II, 94.
Ferner: 319.

1898.

218) Loczka, Magyar Chem. Fol.; C.-Bl. 1898, I, 657.
219) Stanek, Z. anorg. Chem. **17**, 117; C.-Bl. 1898, II, 260.

1899.

220) Foster u. Smith, J. Am. Chem. Soc. **21**, 934; C.-Bl. 1899, II, 931.
Ferner: 283; 291; 305; 317; 329.

1900.

221) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **24**, 321.
222) Cushman, Amer. Chem. J. **24**, 222; C.-Bl. 1900, II, 837.
223) Thomas, C. r. **130**, 1316; C.-Bl. 1900, II, 65.
224) Thomas, C. r. **131**, 892; C.-Bl. 1901, I, 85.
225) Marshall, J. Soc. Chem. Ind. **19**, 994; C.-Bl. 1901, I, 134.
226) Browning, Am. J. Sc. Sill. [4] **9**, 137; Z. anorg. Chem. **23**, 155; C.-Bl. 1900 II, 572.
Ferner: 281; 294.

1901.

227) Thomas, C. r. **131**, 1208; C.-Bl. 1901, I, 215.
228) Thomas, C. r. **132**, 80; C.-Bl. 1901, I, 361.
229) Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 596; C.-Bl. 1901, I, 558.
230) Thomas, C. r. **132**, 1487; C.-Bl. 1901, II, 165.
231) Thomas, C. r. **133**, 735; C.-Bl. 1901, II, 1297.
232) Wells u. Metzger, Am. Chem. J. **26**, 271; C.-Bl. 1901, II, 907.
233) Wells u. Beardsley, Am. Chem. J. **26**, 275; C.-Bl. 1901, II, 907.
234) Rabe, Z. phys. Chem. **38**, 175; C.-Bl. 1901, II, 768.
235) Kurnakow u. Puschin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 565; Z. anorg. Chem. **30**, 86; C.-Bl. 1902, I, 172.

1902.

236) Renz, Ber. **35**, 1110; C.-Bl. 1902, I, 937.
237) R. J. Meyer, Ber. **35**, 1319; C.-Bl. 1902, I, 1050.
238) Th. Fischer u. Benzian, Chem. Ztg. **26**, 49; C.-Bl. 1902, I, 461.
239) Thomas, C. r. **134**, 545; C.-Bl. 1902, I, 847.
240) Thomas, C. r. **134**, 655; C.-Bl. 1902, I, 951.
241) Cushman, Am. Chem. J. **26**, 505; C.-Bl. 1902, I, 453.
242) Stortenbeker, Rec. trav. chim. Pays-Bas; C.-Bl. 1902, I, 971.
243) Locke, Am. Chem. J. **27**, 280; C.-Bl. 1902, I, 1266.
244) Thomas, C. r. **134**, 1141; C.-Bl. 1902, II, 73.
245) Thomas, Bull. soc. chim. [3] **27**, 471, 474, 481; C.-Bl. 1902, II, 97.
246) Thomas, Bull. soc. chim. [3] **27**, 470; C.-Bl. 1902, II, 156.
247) Piccini u. Fortini, Z. anorg. Chem. **31**, 451; C.-Bl. 1902, II, 497.
248) Renz, Ber. **35**, 2768; C.-Bl. 1902, II, 980.
249) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **32**, 72; C-Bl. 1902, II, 882.
250) Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinburgh; C.-Bl. 1902, II, 1089.
251) Rupp, Z. anorg. Chem. **33**, 156; C.-Bl. 1903, I, 199.
252) Thomas, C. r. **135**, 1051; C.-Bl. 1903, I, 222.
253) Rabe u. Steinmetz, Ber. **35**, 4447; C.-Bl. 1903, I, 388.
Ferner: 292; 296; 327.

1903.

254) R. J. Meyer u. Goldschmidt, Ber. **36**, 238, C.-Bl. 1903, I, 495.
255) Rosenheim u. Loewenstamm, Z. anorg. Chem. **34**, 62; C.-Bl. 1903, I, 699.
256) Heiberg, Z. anorg. Chem. **35**, 347; C.-Bl. 1903, II, 217.
257) Jonas, Z. Elektroch. **9**, 523; C.-Bl. 1903, II, 274.
258) Vogel, Z. anorg. Chem. **35**, 385; C.-Bl. 1903, II, 327.
259) Renz, Z. anorg. Chem. **36**, 100; C.-Bl. 1903, II, 578.
260) Fortini, L'Orosi **25**, 397; C.-Bl. 1903, II, 706.
261) Schmitz, Proc. Roy. Soc. **72**, 177; C.-Bl. 1903, II, 701.
262) Rabe u. Steinmetz, Z. anorg. Chem. **37**, 88; C.-Bl. 1903, II, 1241.
Ferner: 307; 331; 334.

1904.

263) R. J. Meyer u. Bertheim, Ber. **37**, 2051; C.-Bl. 1904, II, 19.
264) Thomas, C. r. **138**, 1697; C.-Bl. 1904, II, 403.
265) Hausmann, Z. anorg. Chem. **40**, 110; C.-Bl. 1904, II, 408.
266) Gernez, C. r. **138**, 1695, **139**, 278; C.-Bl. 1904, II, 402, 687.
267) Mac Clenahan, Am. J. Sc. Sill. [4] **18**, 104; Z. anorg. Chem. **42**, 100; C.-Bl. 1904, II, 819, 1589.
268) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281; C.-Bl. 1905, I, 10.
269) Kohlrausch, Z. phys. Chem. **44**, 197, **50**, 355; C.-Bl. 1903, II, 275; 1905, I, 200.
Ferner: 300; 302; 323.

1905.

270) Faktor, Pharm. Post. **38**, 153; C.-Bl. 1905, I, 1305.
271) Stortenbecker, Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**, 53; C.-Bl. 1905, I, 1212.
272) M. Bose, Z. anorg. Chem. **44**, 237; C.-Bl. 1905, I, 1212.
273) Abegg u. Spencer, Z. anorg. Chem. **44**, 379; C.-Bl. 1905, I, 1303.
274) van Eyk, Z. phys. Chem. **51**, 721; vgl. ibid. **30**, 430; C.-Bl. 1900, I, 8 und 1905, I, 1584.
275) Levin, Z. anorg. Chem. **45**, 31; C.-Bl. 1905, I, 1634.
276) Faktor, Pharm. Post. **38**, 219; C.-Bl. 1905, I, 1524.
277) Abegg u. Schäfer, Z. anorg. Chem. **45**, 293.
278) Abegg u. Spencer, Z. anorg, Chem. **46**, 406.
279) Fortini, Gazz. chim. ital. 1905, 450.
280) Shukoff, Ber. **38**, 2691.

1906.

280a) Abegg u. Maitland, Z. anorgan. Chem. **49** (1906), Heft 3.
280b) Rabe, Z. anorg. Chem. **48**, (1906), 427.

---

281) Rydberg, Z. phys. Chem. **33**, 353, 1900,
282) Heycock und Neville, Ch. N. **73**, 224, 1896.
283) St. Meyer, Monatsh. **20**, 369, 1899.
284) Moissan, Ann. chim. phys. [6] **24**, 224, 1891.
285) Seely, Ch. N. **23**, 169.
286) Gore, Phil. Mag. [4] **29**, 546, 1865.
287) Landolt-Börnstein, Phys. Chem., Tabellen.
288) V. Meyer, Probleme d. Atomistik. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte. Lübeck 1895.
289) Neumann, Z. phys. Chem. **14**, 228, 1894.
290) Franke, Z. phys. Chem. **16**, 463, 1895.
291) Abegg und Bodländer, Z. anorg. Chem. **20**, 453, 1899.
292) Bose, Z. anorgan. Chem. **30**, 406, 1902.
293) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, II, S. 589 ff.
294) Browning und Hutchins, Z. anorg. Chem. **22**, 380, 1900.
295) Petersen, Z. physik. Chem. **4**, 384, 1889.
296) Kohlrausch u. v. Steinwehr, Berl. Akad. Sitzungsber. 1902, 581.
297) Carnelley, J. Chem. Soc. **29**, 489, 1876; **33**, 273, 1878.
298) Carnelley u. Williams, J. Chem. Soc. **35**, 563, 1879.
299) Carnelley u. Williams, J. Chem. Soc. **33**, 281.
300) Berkeley, Trans. 203 A, 208, 1904.

301) A. A. Noyes, Z. phys. Chem. **6**, 249, 1890.
301a) A. A. Noyes, Z. phys. Chem. **9**, 603, 1892.
302) Geffcken, Z. phys. Chem. **49**, 296, 1904.
303) Noyes u. Abbot, Z. phys. Chem. **16**, 132, 1895.
304) Seubert u. Schmidt, Lieb. Ann. **267**, 245, 1892.
305) Cossa, Nuov. Cim. [2] **3**, 75, 1870.
306) Kohlrausch u. Maltby, Berl. Akad. Ber. 1899, 665.
307) Keck bei Clarke, Am. Chem. J. **5**, 240, 1883.
308) Böttger, Z. phys. Chem. **46**, 602, 1903.
309) Twitchell bei Clarke, Am. Chem. J. **5**, 240, 1883.
310) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. 3. Aufl. 1905, S. 572.
311) Noyes u. Abbot, Z. phys. Chem. **16**, 132, 1895.
312) Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. I.
313) Fabre, Ann. Chim. Phys. (6) **10**, 538, 1887.
314) Roozeboom, Z. phys. Chem. **8**, 532, 1891.
315) Roozeboom, Z. phys. Chem. **8**, 513, 1891.
316) Retgers, Z. phys. Chem. **5**, 449.
317) Kahlbaum, Roth u. Siedler, Z. anorg. Chem. **29**, 177, 1902.
318) Ditte, Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 145, 1890.
319) Fock, Z. Kryst. **4**, 583, 1880; **28**, 351, 1897.
320) Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] **8**, 25, 1886.
321) Dufet, C. r. **99**, 867, 1884.
322) Landolt-Börnstein, Tabellen 3. Aufl. S. 673.
323) Berkeley, Trans. **203**, A. 211, 1904.
324) Wyrouboff, Bull. Soc. Min. **5**, 32, 1882.
325) Arzruni, Z. Kryst. 1884, **8**, 644 (Referat).
326) Fock, Z. Kryst. **4**, 363.
327) Marshall, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 48, 1902.
328) Bellati u. Lussana, Z. phys. Chem. **9**, 378, 1892.
329) van Eyk, Z. phys. Chem. **30**, 458, 1899.
330) Oettinger, „Über die Verbindungen des Thalliums." Berlin 1864.
331) Goldschmidt, Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums, Inaug.-Diss. Berlin 1903.
332) Godeffroy, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 1880, Nr. 9.
333) Lorenz, Z. anorg. Chem. **12**, 439, 1896.
334) K. A. Hofmann und Höchtlen, Ber. **36**, 3090, 1903.
335) Lottermoser, J. pr. Chem. [2] **56**, 247; **57**, 543; **68**, 341; **72**, 39.
336) Goodwin, Z. phys. Chem. **13**, 577, 1894.

Nachträge.

B. (Zu S. 37.)

Borsäure. Verteilungsversuche mit Borsäure zwischen Glyzerin und Amylalkohol deuten auf die Bildung einer Borsäure-Glyzerinverbindung hin; denn das Verteilungsverhältnis wächst mit steigender Borsäurekonzentration zugunsten der Glyzerin-Phase:

mol/l H_3BO_3 im Glyz.	mol/l H_3BO_3 im Amyl	$\frac{C_{Amyl}}{C_{Glyz.}}$
0,156	0,128	0,824
0,617	0,451	0,732
1,29	0,809	0,626

(W. Herz und M. Levy, Jahresb. d. Schles. Gesellsch. f. vaterl. Kultur, Naturw. Sekt. 1906; Levy, Dissertation, Breslau 1906.)

Al. (Zu S. 75.)

Doppelverbindungen des $AlCl_3$. L. Baud hat durch Einwirkung von NH_3 auf $AlCl_3$ Ammoniakate mit 1, 5, 6 und $9NH_3$ erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich beim Überleiten von NH_3 (Atmosphärendruck) unter starker Wärmeentwicklung die Doppelverbindung $AlCl_3 \cdot 6NH_3$, ein weißes, leichtes Pulver, das beim Erhitzen auf 180° Ammoniak abgibt und in $AlCl_3 \cdot 5NH_3$ übergeht. Letztere Verbindung zersetzt sich rasch bei 380° und bildet $AlCl_3 \cdot NH_3$, das bei 480° ohne Zersetzung überdestilliert. Bei den Angaben über die Existenzbedingungen der beiden letzteren Ammoniakate ist jedoch zu bedenken, daß nicht unter einem bestimmten Ammoniakdruck, sondern im Wasserstoffstrom gearbeitet wurde, d. h. theoretisch hätte sich jedes Ammoniakat vollständig zersetzen müssen.

Bei Einwirkung von NH_3 unter Atmosphärendruck bei ca. —20° bildete sich ein Produkt, das angenähert der Zusammensetzung $AlCl_3 \cdot 9NH_3$ entsprach. Als Dissoziationsdrucke p dieser Verbindung im Gleichgewicht mit dem 6-Ammoniakat ergaben sich folgende Werte:

t:	0°	—10,7°	—22,3°	—37°
p:	1790	970	481	189 mm Hg.

Aus den Lösungswärmen wurden die Bildungswärmen berechnet:

$AlCl_3 \cdot 9NH_3$ fest ($AlCl_3$ fest, NH_3 gasf.): 159 cal.
$AlCl_3 \cdot 6NH_3$ fest ($AlCl_3$ fest, NH_3 gasf.): 134 cal.
$AlCl_3 \cdot 5NH_3$ fest ($AlCl_3$ fest, NH_3 gasf.): 123 cal.
$AlCl_3 \cdot NH_3$ fest ($AlCl_3$ fest, NH_3 gasf.): 41 cal.

(Compt. rend. **132**, [1901], 134, 553, 690.)

Sachregister.

Druck von August Pries in Leipzig.

